JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE, R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 447.

MIT 3 FIGUREN.

1926

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1926.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt des 447. Bandes.

	Seite
Borsche, W., und W. Trautner, Über Dinitro-s-trihydrazinobenzol und einige andere Abkömmlinge des Dinitro-s-trichlorbenzols	1
Helferich, Burckhardt, Wilhelm Klein und Wilhelm Schäfer, Synthese eines Disaccharidglucosids II	19
Helferich, Burckhardt, Karl Bäuerlein und Friedrich Wiegand, Synthese der Gentiobiose	27
Fischer, Hans, und Bruno Walach, Synthese der 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-2-propionsäure	38
Fischer, Hans, und Josef Klarer, Synthese des Tetra-2-äthyl-3-propionyl-4-methyl-pyrryl-äthylens, der Xanthopyrrolcarbonsäure und Umsetzungen einiger Pyrrole	48
Weichselfelder, Theodor, Über die Hydride der Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Chrom	64
Kögl, Fritz, Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. V. Die Konstitution der Polyporsäure. Mit 1 Figur im Text	78
Lindemann, Hans, und Hermann Heinemann, Über das sogenannte Ekgonidin-dibromid Einhorns	85
Staudinger, H., und H. A. Bruson, Hochpolymere Verbindungen. 7. Mitteilung. Über das Dicyclopentadien und weitere polymere Cyclopentadiene. Mit 1 Figur im Text	97
Staudinger, H., und H. A. Bruson, Hochpolymere Verbindungen. 8. Mitteilung. Über die Polymerisation des Cyclopentadiens	110
Fischer, Hans, und Paul Halbig, Synthese α-freier Dipyrryl-äthanemethane, Pyrrolaldehyde und über Dialdehyde bimolekularer Pyrrole	123
Fischer, Hans, und Paul Ernst, Über eine neue Gewinnung von Pyrrol-α-aldehyden, sowie über stabile Tripyrrylmethane	139
Auwers, K. v., H. Bundesmann und F. Wieners, Über Wanderungen von Methyl bei der Friesschen Verschiebung	162
Goldschmidt, Stefan, und Wilhelm Beuschel, Über die Oxydation aliphatischer Amine und Aminosäuren	197
Reihlen, Hans, und K. Th. Nestle, Über eine neue Erklärung der cis-trans-Isomerie der Platosalze. Mit 1 Figur im Text	211
Windaus, A., Über die Konstitution der Hyo-desoxy-cholsäure	238
Fromm, Emil, Über Harnstoffabkömmlinge	259
Berichtigungen	313

137910

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v., H. Bundesmann und F. Wieners 162.
Bäuerlein, K. siehe B. Helferich.
Beuschel, W. siehe St. Goldschmidt.
Borsche, W. und W. Trautner 1.
Bruson, H. A. siehe H. Staudinger.
Bundesmann, H. s. K. v. Auwers.
Ernst, P. siehe H. Fischer.
Fischer, H. und B. Walach 38.
Fischer, H. und J. Klarer 48.
Fischer, H. und P. Halbig 123.
Fischer, H. und P. Ernst 139.
Fromm, E. 259.
Goldschmidt, St. und W. Beuschel 197.
Halbig, P. siehe H. Fischer.
Heinemann, H. s. H. Lindemann.
Helferich, B., W. Klein und W. Schäfer 19.
Helferich, B., K. Bäuerlein und F. Wiegand 27.
Klarer, J. siehe H. Fischer.
Klein, W. siehe B. Helferich.
Kögl, F. 78.
Lindemann, H. und H. Heinemann 85.
Nestle, K. Th. siehe H. Reihlen.
Reihlen, H. und K. Th. Nestle 211.
Schäfer, W. siehe B. Helferich.
Staudinger, H. und H. A. Bruson 97. 110.
Trautner, W. siehe W. Borsche.
Walach, B. siehe H. Fischer.
Weichselfelder, Th. 64.
Wiegand, F. siehe B. Helferich.
Wieners, F. siehe K. v. Auwers.

Digitized by Google

Hotel Diem

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

447. Band.

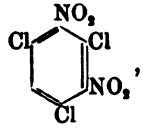
Über Dinitro-s-trihydrazinobenzol und einige andere Abkömmlinge des Dinitro-s-trichlorbenzols;

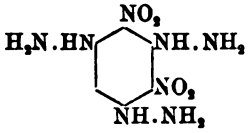
von *W. Borsche* und *W. Trautner.*

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

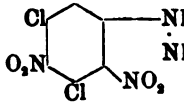
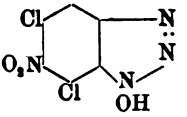
(Eingelaufen am 21. November 1925.)

1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol läßt sich mit Hydrazinhydrat sehr glatt zu 1,3-Dinitro-4,6-dihydrazino-benzol umsetzen.[1]) Es lag nahe, diese Reaktion auf *1,3-Dinitro-2,4,6-trichlor-benzol* $C_6HCl_3(NO_2)_2$ (I) zu übertragen und so einen Stoff aus der Gruppe der bisher noch unbekannten Trihydrazino-benzole, *1,3-Dinitro-2,4,6-trihydrazino-benzol*, $C_6H_{10}O_4N_8$ (II) zu gewinnen:

I 

II 

Dinitro-s-trichlorbenzol erwies sich dafür freilich als ungeeignet, weil das aus ihm zunächst hervorgehende Monohydrazinderivat (III) bei Gegenwart von viel freiem Hydrazin allzu leicht zu *6-Nitro-1-oxy-5,7-dichlor-benzo-triazol* $C_6H_2O_3N_4Cl_2$ (IV) reduziert wird:

III  IV 

Der Versuch gelang aber, als wir es unter Benutzung früherer Beobachtungen[2]) erst in *Dinitro-phloroglucin-triphenyl-*

[1]) B. 54, 669 (1921).

[2]) B. 56, 1488 (1923).

Digitized by Google

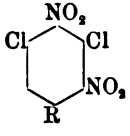
äther $(O_2N)_2C_6H(O.C_6H_5)_3$ verwandelten und diesen dann der Einwirkung des Hydrazinhydrates unterwarfen.

Dinitro-phloroglucin-triphenyläther ist nicht ganz einfach zugänglich. Bei unseren Bemühungen, ihn darzustellen, fanden wir, daß die 3 Chloratome des Dinitro-s-trichlor-benzols ähnlich wie die beiden Chloratome im 1,3-Dinitro-4,6-dichlor-benzol verschieden leicht ausgetauscht werden. Man hat es durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen in der Hand, entweder einen *Dinitro-dichlor-phenol-phenyläther* $(O_2N)_2O_6HCl_2.O.C_6H_5$ oder einen *Dinitro-chlor-resorcin-diphenyläther* $(O_2N)C_6HCl(O.C_6H_5)_2$ oder *Dinitro-phloroglucin-triphenyläther* zu erhalten. Allerdings ist die Umsetzung des Dinitro-trichlorbenzols mit Na-phenolat bisher der einzige Fall geblieben, in dem wir nacheinander alle 3 Chloratome austauschen konnten. Bei einer Reihe weiterer derartiger Versuche mußten wir uns einstweilen mit Teilerfolgen begnügen. Wir erzielten

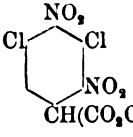
1. mit *Ammoniak*: Ersatz von 2 Cl und von 3 Cl.
2. a) mit *Anilin*: Ersatz von 3 Cl.
   b) mit *p-Toluidin*:
   c) mit *β-Naphtylamin*: } Ersatz von 2 Cl.[1])
3. mit *Piperidin*: Ersatz von Cl und von 3 Cl.
4. mit *Na-acetat*:
5. mit *Na-malonester*: } Ersatz von Cl.
6. mit *Na-acetessigester*:

Auch über die Reihenfolge, in der sich der Austausch der Chloratome bei diesen Umsetzungen vollzieht, können wir vorläufig noch nichts Sicheres aussagen. Auf Grund der Erfahrungen über räumliche Hinderung von Substitutionsreaktionen am Benzolkern wird man geneigt sein, anzunehmen, daß die Chloratome in den Stellungen 4 bzw. 6 vor dem in Stellung 2 reagieren, daß also beim Ersatz nur eines Cl *Substitutionsprodukte des 1,3-Dinitro-2,6-dichlorbenzols* vom Typus V entstehen werden:

V



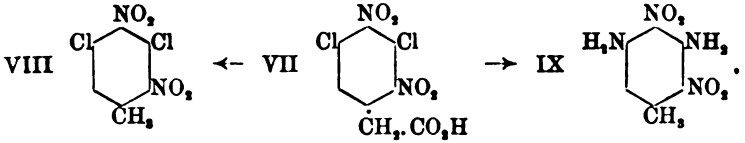
VI



[1]) Versuche zum Austausch von 3 Cl haben wir in diesen Fällen nicht angesetzt, weil er uns bereits mit Anilin geglückt war.

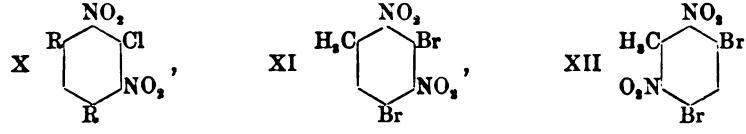
Digitized by Google

Für die Einwirkung von Na-malonester auf Dinitro-s-trichlorbenzol (VI) haben wir das in der Tat nachweisen können, indem wir die *Dinitro-dichlor-phenylessigsäure* (VII) daraus durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in *2,4-Dinitro-3,5-diamino-toluol* (IX) überführten:



Wir glauben deshalb auch dem Dinitro-dichlor-phenol, dem Dinitro-dichlorphenol-phenyläther und dem α-[Dinitro-dichlorphenyl]-acetessigester die entsprechenden Konstitutionsformeln zuschreiben zu dürfen.

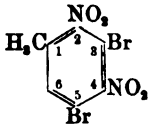
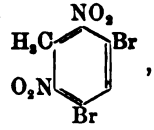
Weniger durchsichtig liegen die Verhältnisse in den Fällen, in denen 2 Chloratome substituiert sind. Es scheint auf den ersten Blick das Gegebene, diese Stoffe als *4,6-Disubstitutionsprodukte* (X)



zu betrachten. Wenn wir dennoch Bedenken tragen, uns in diesem Sinne zu entscheiden, so geschieht das infolge der Erfahrungen, die wir bei *Substitutionsversuchen mit den beiden Dinitro-s-dibromtoluolen* $H_3C.C_6HBr_2(NO_2)_2$ (XI u. XII) gemacht haben. Nach den Grundsätzen der Lehre von der „räumlichen Hinderung" sollten die Bromatome in der 2,6-Dinitroverbindung XII mit gleicher, in der 2,4-Dinitroverbindung XI dagegen mit verschiedener Leichtigkeit (und zwar Br in fünf leichter als Br in drei) austauschbar sein. Einige Versuche mit den beiden Isomeren, die so bald wie möglich nachgeprüft und erweitert werden sollen, haben uns aber gezeigt, daß es in Wirklichkeit gerade umgekehrt ist. *Unter denselben äußeren Bedingungen reagiert XI mit Ammoniak, Hydrazin und Anilin glatt unter Austausch beider Bromatome, XII sehr viel weniger glatt und erst nur mit einem Bromatom,* so daß wir aus dem Gemisch von 2,4- und 2,6-Dinitro-3,5-dichlortoluol, das beim Nitrieren von s-Dichlortoluol entsteht, die Abkömmlinge der 2,4-Dinitroverbindung (VIII)

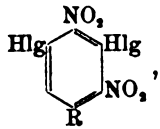
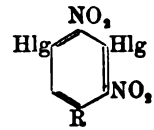
Digitized by Google

in einigen daraufhin untersuchten Fällen ohne weiteres in reinem Zustande gewinnen konnten. Wie ist dieser überraschende Befund zu deuten? Nach unserer Meinung am einfachsten, wenn man bei der Abschätzung der Reaktionsmöglichkeiten nicht nur die gegenseitige Stellung der Bromatome und Nitrogruppen, sondern auch die *Affinitätsverteilung innerhalb des Benzolkernes* berücksichtigt, wie es Borsche und Bahr schon vor längerer Zeit in einem ähnlichen Fall, beim 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol, getan haben.[1]) Denn formuliert man die beiden Dinitro-3,5-dibromtoluole nach Kekulé mit ausgeschriebenen Äthylenbindungen, so kann man für 2,4-Dinitro-3,5-dibromtoluol zwar zwei bindungsisomere Formen XI a) und XI b) ableiten:

XI a)  , XI b) , XII a)  ,

die aber beide Br in 3 bezogen auf NO_2 in 2, Br in 5 bezogen auf NO_2 in 4 in derselben Weise gebunden enthalten [in XI a) Br und NO_2 beide Male an zwei durch eine einfache, in XI b) beide Male an zwei durch eine Äthylenbindung verknüpfte C-Atome], für 2,6-Dinitro-3,5-dibromtoluol dagegen unter allen Umständen nur eine Form XII a), in der die beiden Paare benachbarter C's, die Br und NO_2 tragen, das eine Mal durch eine einfache, das andere Mal durch eine Äthylenbindung miteinander verknüpft sind. Welche von beiden Arten der Affinitätsverteilung nun auch die Reaktionsfähigkeit der Bromatome bedingen mag, jedenfalls scheint uns hier ein *grundsätzlicher Unterschied im Feinbau der beiden Isomeren* XI und XII vorzuliegen, der zur Erklärung ihres verschiedenen Verhaltens herangezogen werden kann, solange sich keine bessere dafür findet.

Überträgt man nun diese Betrachtungsweise auf die 1,3-Dinitro-2,4,6-trihalogenbenzole I,

XIII  , XIV  ,

so ergibt sich,

[1]) A. 402, 81 (1913).

Digitized by Google

1. daß in ihnen die beiden Halogenatome in 4 und 6 nicht gleichzeitig reaktionsfähig sein können, daß also in ihnen zunächst nur zwei reaktionsfähige Halogenatome, etwa in 2 und 4, vorhanden sind;

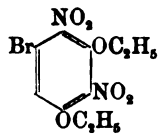
2. daß in den Stoffen, die durch Austausch eines Halogenatoms — des in 4 stehenden — aus ihnen hervorgehen, das zweite reaktionsfähige Halogenatom sich zunächst in 2 befindet (XIII);

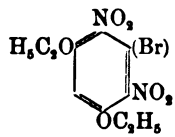
3. daß das Halogen in 6 erst durch Umlagerung der Äthylenbindungen reaktionsfähig gemacht werden muß (XIV). Dabei bleibt die Reaktionsfähigkeit des Halogens in 2 erhalten, aber nach dem Prinzip der „räumlichen Hinderung" ist nunmehr das Halogen in 6 das reaktionsfähigere von beiden.

Die Konstitution der Derivate, die aus Dinitro-s-trihalogenbenzolen durch Austausch von 2 Halogenatomen hervorgegangen sind, wird also davon abhängen, ob das zweite Halogenatom vor oder nach der Umlagerung reagiert hat, und letzteres wieder von den äußeren Bedingungen, unter denen sich der Ersatz vollzog, der Raumerfüllung des substituierenden Radikals usw.[1]) Man wird deshalb den Bisubstitutionsprodukten, auch wenn sie wie in den von uns untersuchten Fällen, nur in einer Form erhalten werden, nicht ohne weiteres eine bestimmte und nicht immer die gleiche Konstitution zuschreiben dürfen, sondern jedenfalls ausdrücklich feststellen müssen, ob es sich um ein 2,4- oder um ein 4,6-Derivat handelt. Wir sind bestrebt, unsere Versuche auch nach dieser Richtung hin noch auszubauen und abzurunden.

---

[1]) Temperaturerhöhung z. B. wird die Umlagerung beschleunigen und die Bildung von 2,6-Biderivaten begünstigen. In der Tat haben z. B. **Jackson** und **Koch** [Am. 2, 510 (1899)] bei Zimmertemperatur aus Dinitro-s-tribrombenzol und Na-äthylat überwiegend 1,3-Dinitro-2,4-diäthoxy-6-brombenzol (a)

a) 

b) 

erhalten, bei 70° dagegen vor allem 1,3-Dinitro-4,6-diäthoxy-2-brombenzol (b) bzw. durch eine sekundäre Reaktion die entsprechende Br-freie Verbindung.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

I. Dinitro-s-trihydrazinobenzol.

Dinitro-s-trichlorbenzol und Hydrazinhydrat.

Eine alkoholische Lösung von Dinitro-s-trichlorbenzol liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat, auch wenn man letzteres von vornherein in großem Überschuß anwendet (wir gingen bis zu 8 Mol.!), zunächst das schwer lösliche *Hydrazinsalz des Nitro-dichlor-benzazimidols* (IV). Bei Anwesenheit von viel freiem Hydrazin und längerem Kochen scheint dieses sich allmählich weiter zum Dihydrazinsalz eines Chlorbenzo-di-(oxytriazol) umzusetzen. Die Ausbeute an IV ist deshalb am besten, wenn man verfährt wie folgt:

Zu einer heißen Lösung von 2,7 g Dinitro-s-trichlorbenzol, dessen Schmelzpunkt wir etwas höher als bisher angegeben, bei 131,5°, fanden, in 25 ccm Alkohol werden langsam 1,4 g des käuflichen 90-proc. Hydrazinhydrats in 8 ccm Alkohol getropft. Die Mischung färbt sich tiefrot und gerät bald ins Sieden. Nach kurzer Zeit beginnen sich daraus rotbraune, zu Büscheln vereinigte Nadeln abzuscheiden, die nach einigen Stunden abgesaugt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen werden. Sie sind leicht löslich in heißem Wasser (zersetzen sich aber bei längerer Einwirkung davon) und verdünnter Alkalilauge, schwerer in Alkohol. Nach dem Umkrystallisieren daraus zersetzen sie sich unter lebhaftem Aufschäumen bei 169°.

0,1324 g Subst.: 0,1251 g CO_2, 0,0287 g H_2O. — 0,1870 g Subst.: 48,7 ccm N (18°, 742 mm). — 0,0922 g Subst.: 23,85 ccm N (19°, 748 mm).

$C_6H_6O_2N_6Cl_2$	Ber. C 25,63	H 2,15	N 29,83	
	Gef. „ 25,78	„ 2,46	„ 29,82,	29,70.

Aus der orangeroten wäßrigen Lösung des Salzes fällt verdünnte Salpetersäure das freie *Nitro-dichlor-benzazimidol* in hellgelben Flocken, die sich beim Aufbewahren in der Mutterlauge in ein rotbraunes Krystallpulver verwandeln. Leicht löslich in Alkohol, läßt sich aber nur in kleinen Mengen unzersetzt daraus umkrystallisieren und bildet danach gelbe Nädelchen, die sich bei 196° lebhaft zersetzen.

Bei einem Ansatz mit 6 Mol. Hydrazinhydrat wurde das alkoholische Filtrat von diesem Stoff noch einige Stunden auf dem Wasserbad gekocht, dann eingeengt. Dabei fiel ein feinflockiger bräunlicher Niederschlag von

Digitized by Google

mikroskopischen, z. T. fächerförmig vereinigten Nädelchen aus, die noch Chlor enthielten und etwas oberhalb 200° heftig explodierten. Ihr N-Gehalt (49,2 Proc.) entsprach annähernd der Formel $C_6H_{10}O_2N_{10}Cl = C_6H_3O_2N_6Cl . 2N_2H_4$.

Dinitrophloroglucin-triphenyläther und Hydrazinhydrat: Dinitro-s-trihydrazinobenzol, $C_6H_{10}O_4N_8$.

Zu einer Lösung von 2,2 g des Dinitrophloroglucin-triphenyläthers (Darstellung siehe später!) in 11 ccm heißem Alkohol werden 1,1 g = 4 Mol. Hydrazinhydrat getropft, das mit etwas Alkohol verdünnt wurde. Jeder Tropfen verursacht tiefrote Färbung, nach kurzer Zeit tritt unter Aufsieden und Farbenumschlag nach Orange eine lebhafte Reaktion ein, dann fällt ein feinpulveriger, dunkelgelber Niederschlag aus. Ausbeute daran nach dem Auswaschen mit heißem Alkohol etwa 1 g = 80 Proc. der Theorie.[1]) Praktisch unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Nitrobenzol, aus dem 1,3-Dinitro-4,6-dihydrazino-benzol sich ohne Schwierigkeit umkrystallisieren läßt, und in heißer, verdünnter alkoholischer Salzsäure; löslich in warmer verdünnter Alkalilauge mit tief orangeroter Farbe, wird daraus durch 50-proc. Essigsäure unverändert wieder gefällt. Verpufft erst bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, unter Feuererscheinung und starker Rußentwicklung.

0,1524 g Subst.: 0,1688 g CO_2, 0,0467 g H_2O. — 0,0982 g Subst.: 38,4 ccm N (23°, 743 mm).

$C_6H_{10}O_4N_8$	Ber. C 27,90	H 3,51	N 43,41
	Gef. „ 28,20	„ 3,32	„ 44,0.

II. Einige andere Umsetzungen des Dinitro-s-trichlorbenzols.

a) *Mit Ammoniak.*

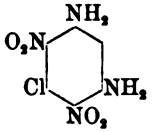
Unter den gleichen milden Bedingungen wie bei 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol[2]) war im vorliegenden Fall noch keine Umsetzung zu erreichen. Als wir dagegen 1,35 g Dinitro-trichlorbenzol mit 10 ccm alkoholischen Ammoniaks 3 Stunden auf 100°

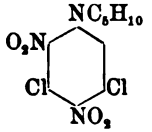
[1]) Beim Eindunsten der alkoholischen Mutterlaugen hinterbleibt reichlich Phenol.

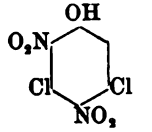
[2]) Umwandlung in Dinitro-chlor-anilin durch Einleiten von NH_3 in die alkoholische Lösung; s. Fries, A. 389, 341 (1912).

Digitized by Google

erhitzten, erhielten wir ein gelbbraunes Krystallpulver, das sich als Gemisch von *1,3-Diamino-4,6-dinitro-5-chlorbenzol* XV (?)

XV 

XVI 

XVII 

und *1,3,5-Triamino-4,6-dinitrobenzol* erwies. Beim Auskochen mit Alkohol geht ersteres in Lösung; nach wiederholtem Umkrystallisieren gelbe Nädelchen, die sich um 185° bräunen und bei 206° unter Zersetzung schmelzen.[1])

0,0859 g Subst.: 17,9 ccm N (17°, 743 mm).

$C_6H_5O_4N_4Cl$ Ber. N 24,10 Gef. N 23,88.

Der alkoholunlösliche Rückstand von *Triamino-dinitrobenzol*[2]) wird am besten aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Er setzt sich daraus in rosettenartig angeordneten gelbbraunen Nädelchen ab, die sich schnell erhitzt, bei etwa 298°, unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen, und löst sich kaum in Alkohol, Essigester, Chloroform, schwer in Eisessig.

0,1350 g Subst.: 0,1682 g CO_2, 0,0417 g H_2O. — 0,1130 g Subst.: 32,05 ccm N (18°, 751 mm).

$C_6H_7O_4N_5$	Ber. C 33,80	H 3,31	N 32,86
	Gef. „ 33,99	„ 3,46	„ 32,90.

b) *Mit Piperidin.*

1-Piperidino-4,6-dinitro-3,5-dichlorbenzol (XVI): durch 3stündiges Kochen von 2,7 g Dinitro-trichlorbenzol in 20 ccm Alkohol mit 0,9 g Piperidin und 1,4 g krystallisiertem Natriumacetat. Aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmelzp. 108°.

0,1652 g Subst.: 18,25 ccm N (20°, 759 mm). — 0,1209 g Subst.: 0,1072 g AgCl.

$C_{11}H_{11}O_4N_3Cl_2$	Ber. N 12,97	Cl 22,26
	Gef. „ 12,83	„ 22,44.

1,3,5-Tripiperidino-4,6-dinitrobenzol: durch 2stündiges Kochen von 0,7 g Dinitro-trichlorbenzol in 9 ccm Alkohol mit 1,8 g Piperidin. Beim Erkalten der Flüssigkeit fallen gelbe Nädel-

[1]) Siehe darüber auch Hüffer, C. 1921, III, 1008.

[2]) Auf ähnlichem Wege schon vor längerer Zeit gewonnen von Jackson und Robinson (1890, I, 118).

Digitized by Google

chen aus, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform oder Essigester + Alkohol feine, dicht verfilzte, citronengelbe Nädelchen, die sich bei 147—148° verflüssigen.

0,1395 g Subst.: 20,0 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{21}H_{21}O_4N_5$ Ber. N 16,78 Gef. N 16,81.

c) *Mit Anilin und einigen anderen aromatischen Aminen.*

Alle Versuche, durch Kochen alkoholischer Lösungen von Dinitro-trichlorbenzol mit *Anilin* und Natriumacetat nur ein oder zwei der vorhandenen Chloratome durch den Anilinrest zu ersetzen, schlugen fehl. Als einziges faßbares Produkt erhielten wir immer nur die beiden bekannten Formen des *1,3,5-Trianilino-2,4-dinitrobenzols* vom Schmelzp. 179—180°.

0,1813 g Subst.: 24,7 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{24}H_{19}O_4N_5$ Ber. N 15,87 Gef. N 15,71.

p-Toluidin liefert dagegen unter den gleichen Bedingungen ausschließlich *Di-p-toluidino-dinitro chlorbenzol* $C_6HCl(NO_2)_2(NH.C_6H_4.CH_3)_2$, gleichgültig, ob wir auf ein Mol des Ausgangsmaterials ein oder zwei Mole Base und Natriumacetat anwandten. Die Ausbeute daran ist natürlich besser im zweiten Fall; sie betrug nach 3 stündigem Kochen 60 Proc. der Theorie. Leuchtend rote Krystallflocken, unlöslich in Äther, sehr schwer in Alkohol und Essigester, leichter in Benzol. Nach dem Umkrystallisieren daraus schmilzt der Stoff bei 231°.

0,1112 g Subst.: 0,2379 g CO_2. — 0,1326 g Subst.: 15.9 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{20}H_{17}O_4N_4Cl$ Ber. C 58,17 H 4,15 N 13,58
Gef. „ 58,37 „ — „ 13,78.

Ebenso erhielten wir bei einem Ansatz mit *β-Naphtylamin* nur *Di-β-naphtylamino-dinitro-chlorbenzol*, unlöslich in Alkohol, löslich in Chloroform oder Eisessig, aus dem es beim Verdünnen in dunkelroten Nädelchen wieder herauskommt. Es schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 225°.

0,1533 g Subst.: 0,3595 g CO_2, 0,0542 g H_2O.

$C_{36}H_{17}O_4N_4Cl$ Ber. C 64,34 H 3,54
Gef. „ 63,98 „ 3,95.

d) *Mit Natriumacetat.*

2,7 g Dinitro-s-trichlorbenzol werden mit 8 g Acetamid und 4 g wasserfreiem Natriumacetat 30—40 Minuten auf etwa 160° [1]) erhitzt. Aus der orangeroten Lösung der Schmelze in möglichst

[1]) Bei höherer Temperatur erhält man nur nicht krystallisierende Stoffe.

Digitized by Google

wenig warmem Wasser fällt verdünnte Salzsäure das rohe *Dinitro-dichlor-phenol* (XVI) als schweres gelbes Öl, das erst bei mehrwöchentlichem Stehen unter der Mutterlauge allmählich erstarrt. Aus heißem Wasser gelbe Täfelchen von beinahe quadratischer Begrenzung und dem Schmelzp. 120°, leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther und Benzol. Aus den Lösungen scheidet es sich gern wieder in öligen Tropfen aus, so daß es in freiem Zustande durch Krystallisation unbequem zu reinigen ist und bisher nur in Form seines *p-Anisidinsalzes* zur Analyse gebracht wurde. Letzteres setzt sich aus verdünntem Alkohol in gelben Nädelchen ab und zersetzt sich um 195°.

0,1220 g Subst.: 0,1874 g CO_2, 0,0362 g H_2O.

$C_6H_2O_5N_2Cl.C_7H_9ON$	Ber.	C 41,50	H 2,95
	Gef.	„ 41,90	„ 3,13.

e) *Mit Na-phenolat.*

2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenol-1-phenyläther, $C_6HCl_2(NO_2)_2.OC_6H_5$, entsteht durch 24 stündiges Kochen von 5,4 g Dinitro-s-trichlorbenzol mit der berechneten Menge (2,4 g) Na-phenolat in 100 ccm trockenem Äther. Man filtriert vom ausgeschiedenen NaCl ab, entäthert und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Breite, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 108°, die sich leicht in Äther und Benzol, schwer in Petroläther lösen.

0,1463 g Subst.: 10,8 ccm N_2 (21°, 749 mm).

$C_{12}H_6O_5N_2Cl_2$	Ber. N 8,51	Gef. N 8,45.

2,4-Dinitro-1,3,5-chlor-resorcin-diphenyläther, $C_6HCl(NO_2)_2(OC_6H_5)_2$.

5,4 g des Ausgangsstoffes werden mit einer Auflösung von 0,92 g Na in 20 g Phenol einen Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wird das unverbrauchte Phenol mit Dampf abgeblasen. Der ölige Rückstand erstarrt beim Aufbewahren allmählich und wird schließlich durch öfteres Umlösen aus Alkohol gereinigt. Kurze, elfenbeinweiße Nadeln, Schmelzp. 129 bis 130°.

0,1276 g Subst.: 7,95 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{18}H_{11}O_6O_6N_2Cl$	Ber. N 7,24	Gef. N 7,29.

Digitized by Google

Dinitro-phloroglucin-triphenyläther, $C_6H(NO_2)_2(OC_6H_5)_3$.

Man löst 1,4 g Na in 30 g geschmolzenem Phenol, fügt dazu 5,4 g Dinitro-s-trichlorbenzol und erhitzt das Ganze erst 2 Stunden auf 100°, dann 4 Stunden auf 125°. Aufarbeitung der Schmelze wie vorher. Das Phloroglucinderivat krystallisiert aus Alkohol in derben Nädelchen vom Schmelzp. 110—111°, die auch nach längerem Kochen ihrer Lösung mit Tierkohle noch schwach bräunlich gefärbt waren. Sie erwiesen sich vollkommen chlorfrei.

0,1530 g Subst.: 0,3653 g CO_2, 0,0557 g H_2O. — 0,1474 g Subst.: 7,9 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{24}H_{16}O_7N_2$	Ber. C 64,85	H 3,63	N 6,31
	Gef. „ 65,14	„ 4,01	„ 6,15.

f) *mit Na-malonsäure-dimethylester.*

13,5 g Dinitro-s-trichlorbenzol wurden 36 Stunden mit einer Aufschwemmung von 15,5 g Na-malonsäure-dimethylester in 350 ccm Äther erhitzt, danach in der schon wiederholt beschriebenen Weise aufgearbeitet. 4,5 g Ausgangsmaterial wurden unverändert wiedergewonnen. Der alkalilösliche Anteil des Reaktionsproduktes gab beim Umkrystallisieren aus Alkohol in der Hauptsache weiße Nadeln, daneben derbere braune Kryställchen, die durch Auslesen getrennt wurden. Die Nadeln erwiesen sich als *2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenyl-malonsäure-dimethylester*. Sie schmolzen bei 132°.

0,1676 g Subst.: 10,8 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{11}H_8O_8N_2Cl_2$	Ber. N 7,63	Gef. N 7,51.

Der zweite Stoff bildete nach dem Reinigen bräunliche Prismen vom Schmelzp. 105° (nach vorherigem Zusammensintern). Ihr N-Gehalt deutete auf einen *Dinitro-chlorphenyl-malonsäure-dimethylester*:

0,1450 g Subst.: 10,8 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{11}H_9O_8N_2Cl$	Ber. N 8,42	Gef. 8,64.

Nach Jackson und Koch[1]) kann bei Umsetzungen der vorliegenden Art das Halogen zwischen den beiden Nitrogruppen

[1]) C. 1899, II, 188; vgl. auch Jackson und Robinson, C. 1890, I, 470.

Digitized by Google

in der Tat z. T. gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Danach hätte in unserem Stoff *2,4-Dinitro-5-chlorphenyl-malonsäure-dimethylester* vorliegen müssen. Ein Vergleichspräparat davon, das wir uns aus 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol bereitet hatten, besaß jedoch ganz andere Eigenschaften. Es kam aus Methylalkohol in derben, gelblichen Krystallen vom Schmelzp. 70,5 bis 71,5° heraus.

0,1388 g Subst.: 10,6 ccm N (25°, 752 mm).

$C_{11}H_9O_8N_2Cl$ Ber. N 8,42 Gef. 8,64.

Sonstige Versuche über die Natur des bei 105° schmelzenden Stoffes haben wir wegen mangelnden Materials nicht anstellen können.

2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenyl-malonsäure-diäthylester ist nach einem anderen Verfahren schon vor längerer Zeit von Jackson und Lamer dargestellt worden.[1]) Wir haben unseren Ester nach ihrer Vorschrift zu *2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenyl-essigsäure* $C_6HCl_2(NO_2)_2 . CH_2 . CO_2H$ verseift und an ihr die früher angegebenen Eigenschaften (aus sehr verdünnter Schwefelsäure gelblich weiße Nadeln vom Schmelzp. 140°) wiedergefunden. Ihr bisher noch nicht beschriebener *Methylester* krystallisiert in atlasglänzenden, flachen Nadeln und schmilzt bei 87,5°. Über ihren Schmelzpunkt erhitzt, spaltet sie CO_2 nur unter weitgehender Zersetzung ab. Dagegen läßt sie sich in Wasser gelöst durch dreistündiges Erhitzen auf 140° ziemlich gut in *2,4-Dinitro-3,5-dichlor-toluol* (vgl. später!), durch alkoholisches Ammoniak unter denselben Bedingungen glatt in das entsprechende *Diamino-dinitro-toluol* (vgl. später!) verwandeln.

g) *Mit Na-acetessigsäure-äthylester.*

13,5 g Dinitro-s-trichlorbenzol gaben nach 72 stündigem Kochen mit 15,2 g Na-acetessigester in 300 ccm Äther 3,7 g des phenylierten Acetessigesters. Bei einem zweiten Versuch, bei dem wir den Äther durch das gleiche Volumen Benzol ersetzten, bekamen wir nach 9 stündigem Kochen 1,8 g, bei einem dritten, bei dem wir das Dinitro-s-trichlorbenzol in 30 ccm Benzol mit 3 Mol. Na-acetessigester in 90 ccm absolutem Alkohol vermischt, eine Woche lang bei Zimmertemperatur sich selbst überließen, 1,25 g des Esters. Der Rest des Ausgangsmaterials wurde in allen Fällen unverändert wiedergewonnen.

2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenyl-acetessigsäure-äthylester krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln und schmilzt bei 124°. (Daneben haben wir wie bei der Umsetzung mit Na-malonester geringe Mengen eines zweiten Stoffes, derbe, bräunliche Kryställchen vom Schmelzp. 94°, beobachtet.)

---

[1]) C. 1896, II, 969.

Digitized by Google

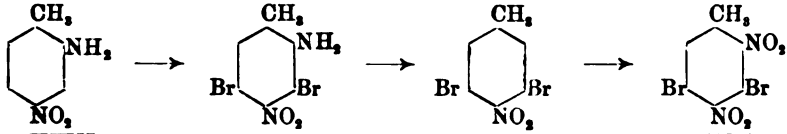
0,1244 g Subst.: 0,1808 g CO_2, 0,0315 g H_2O. — 0,1330 g Subst.: 9,1 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{12}H_{10}O_7N_3Cl_3$	Ber.	C 39,49	H 2,76	N 7,67
	Gef.	„ 39,65	„ 2,83	„ 7,93.

III. 2,4- und 2,6-Dinitro-3,5-dibrom-toluol und ihre Umsetzungen.

A. *Versuche mit 2,4-Dinitro-3,5-dibrom-toluol.*

Das Ausgangsmaterial dafür haben wir uns im wesentlichen nach den Angaben von Blanksma[1]) vom 4-Nitrotoluidin-2 aus über folgende Zwischenstufen hinweg verschafft:



Die Entfernung des NH_2 aus XIX muß in schwefelsaurer oder noch besser in bromwasserstoffsaurer Lösung vorgenommen werden.[2]) Den

[1]) C. 1909, II, 1219.

[2]) Diazotiert man *2-Amino-4-nitro-3,5-dibromtoluol* in stark *salzsaurer* Lösung, so lagert sich das Nitro-dibrom-toluol-diazoniumchlorid genau so, wie die nicht nitrierte Verbindung [Hantzsch, B. 30, 2344 (1897)] in Nitrodichlor-toluol-diazoniumbromid um. Beim Verkochen mit Alkohol erhält man daraus das mit Wasserdampf ziemlich leichtflüchtige *4-Nitro-3,5-dichlor-toluol*, das bei kurzem Erwärmen mit der zehnfachen Menge Salpetersäure D. 1,52 in das bisher in reiner Form noch nicht bekannte *2,4-Dinitro-3,5-dichlor-toluol* übergeht. Es krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen Nadeln und schmilzt bei 127°.

0,0974 g Subst: 0,1107 g AgCl. — 0,1550 g Subst.: 14,65 ccm N (23°, 757 mm).

$C_7H_4O_4N_2Cl_2$	Ber. N 11,16	Cl 28,26
	Gef. „ 10,91	„ 28,12.

Beim Auflösen von 3,5-Dichlor-toluol in eisgekühlter Salpetersäure D. 1,52 entsteht *2-Nitro-3,5-dichlor-toluol* (Schmelzp. des Rohproduktes bei etwa 57°, während der Schmelzpunkt der reinen Verbindung zu 60—61° angegeben wird), daraus durch erneutes Nitrieren bei mittlerer Temperatur (65°) ein *Gemisch von 2,4- und 2,6-Dinitroderivat*, das nach dem Umkrystallisieren unscharf um 90° schmilzt:

$C_6H_2CH_3(1)\ Cl_2(3,5) \longrightarrow$

$C_6H_2CH_3(1)\ NO_2(2)\ Cl_2(3,5) \rightleftarrows \begin{cases} C_6H.CH_3(1)\ NO_2(2)\ NO_2(4)\ Cl_2(3,5) \\ C_6H.CH_3(1)\ NO_2(2)\ NO_2(6)\ Cl_2(3,5) \end{cases}$

Wird es mit alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf 125° erhitzt, so reagiert vor allem ersteres. Es resultiert reines *5,5-Diamino-2,4-dinitrotoluol* vom Schmelzp. 210° (etwa 0,5 g aus 1,26 g). Mit Anilin erhält man unter den gleichen Bedingungen *3,5-Dianilino-2,4-dinitro-toluol* vom Schmelzp. 163—164°.

Digitized by Google

Schmelzpunkt des 2,4-Dinitro-3,5-dibromtoluols fanden wir etwas höher wie Blanksma, bei 159—160°. Von seiner Reinheit haben wir uns analytisch überzeugt:

0,1430 g Subst.: 10,3 ccm N (20°, 748 mm).

$C_7H_4O_4N_2Br_2$ Ber. N 8,24 Gef. N 8,36.

2,4-Dinitro-3,5-dibromtoluol und Ammoniak.

0,85 g des Ausgangsmaterials wurden mit 6 ccm alkoholischem Ammoniak zunächst 3 Stunden auf 100° erhitzt, dabei aber nicht nennenswert angegriffen. Nach 3 stündigem Erhitzen auf 110° hatte es sich bereits teilweise, nach 3 stündigem Erhitzen auf 125° vollständig zu *3,5-Diamino-2,4-dinitro-toluol* umgesetzt. Ein Amino-dinitro-bromtoluol haben wir bei allen diesen Versuchen nicht beobachtet. Das Diamin löst sich ziemlich schwer in Alkohol, krystallisiert daraus in orangegelben Nadeln und schmilzt bei 210°.

0,1047 g Subst.: 0,1531 g CO_2, 0,0330 g H_2O. — 0,1226 g Subst.: 27,80 ccm N (19°, 754 mm).

$C_7H_8O_4N_4$	Ber. C 39,61	H 3,80	N 26,42
	Gef. „ 39,89	„ 3,53	„ 26,30.

2,4-Dinitro-3,5-dibromtoluol und Anilin.

Eine heiß gesättigte Lösung von 0,85 g Ausgangsmaterial in absolutem Alkohol wurde mit 0,5 g Anilin und 0,7 g Natriumacetat 10 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, hatte sich danach aber nur schwach gerötet und schied beim Erkalten nur unveränderte Dibromverbindung ab. Auch als wir die gleiche Menge davon mit 1 g Anilin ohne Verdünnungsmittel 3 Stunden auf 100° erhitzten, erreichten wir noch keine merkliche Umsetzung, wohl aber nach 3 stündiger Einwirkung des Anilins bei 140°. Die dunkelrote Schmelze wurde wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und danach mit siedendem Alkohol aufgenommen, aus dem beim Erkalten *3,5-Dianilino-2,4-dinitro-toluol* in granatroten Nädelchen vom Schmelzp. 163 bis 164° ausfiel.

0,1337 g Subst.: 0,3064 g CO_2, 0,0497 g H_2O. — 0,1142 g Subst.: 14,8 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{19}H_{16}O_4N_4$	Ber. C 62,62	H 4,43	N 15,38
	Gef. „ 62,52	„ 4,16	„ 15,43.

2,4-Dinitro-3,5-dibrom-toluol und Hydrazin.

Wenn man 2,4-Dinitro-3,5-dibrom-toluol in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst mit etwa der gleichen Gewichtsmenge

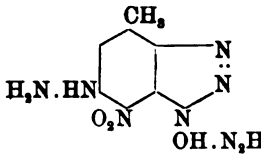
Digitized by Google

Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erwärmt, beginnt bald ein rotes Krystallpulver auszufallen. Nach 5—8 Minuten saugt man es heiß ab, wäscht es mit etwas Wasser aus und reinigt durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Man bekommt so dunkelrote Nädelchen, die sich bei 173° zersetzen. Ihr Stickstoffgehalt deutet auf die Formel des *3,5-Dihydrazino-2,4-dinitrotoluols*, $C_6H(CH_3)(NO_2)_2(NH.NH_2)_2 + 2\,H_2O$:

0,0930 g Subst.: 24,55 ccm N (21°, 754 mm).

$C_7H_{14}O_6N_6$	Ber. N 30,22	Gef. N 30,40.

Wendet man die $1^1/_2$—2fache Menge Hydrazinhydrat an und kocht einige (5—6) Stunden, so verwandelt sich dieses erste Reaktionsprodukt allmählich in hellrote Nädelchen, deren Abscheidung sich vermehrt, bis sie die Flüssigkeit breiig erfüllen. Sie zersetzen sich nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 176° unter lebhaftem Aufschäumen und sind nach Zusammensetzung und Verhalten das Hydrazinsalz eines *Methyl-hydrazino-nitro-benzazimidols*, vermutlich von folgender Konstitution (XXII):

XXII 

0,1096 g Subst.: 0,1325 g CO_2, 0,0441 g H_2O. — 0,1227 g Subst.. 46,45 ccm N (21°, 754 mm).

$C_7H_{12}O_8N_8$	Ber. C 32,80	H 4,33	N 43,75
	Gef. „ 32,98	„ 4,50	„ 43,50.

Es löst sich in warmem Wasser leicht mit orangeroter Farbe. Aus der gesättigten Lösung fällt Salpetersäure das freie Azimidol bzw. sein Nitrat als feines gelbes Pulver.

2,4-Dinitro-3,5-dibrom-toluol und Na-äthylat.

Zu einer warmen Lösung von 1,7 g Dinitro-dibrom-toluol in 3 ccm Benzol + 3 ccm Alkohol ließen wir unter ständigem Schütteln 0,35 g Na in 7 ccm Alkohol tropfen. Jeder Tropfen verursachte ein Aufsieden, die Mischung färbte sich tiefrot und schied bald einen rotbraunen Niederschlag ab. Nach 12 Stunden wurden Benzol und Alkohol im Vakuum bei Zimmer-

Digitized by Google

temperatur abgedunstet. Der Rückstand löste sich in Wasser mit dunkelroter Farbe. Salzsäure fällte aus der Lösung rote amorphe Flocken. Ein krystallisierter charakterisierbarer Stoff war daneben nicht aufzufinden. Das Versuchsergebnis wurde nicht anders, als wir die Lösungen der beiden Reagenzien ein zweites Mal bei Zimmertemperatur und schließlich bei 0° zusammenbrachten.

2,4-Dinitro-3,5-dibrom-toluol und Na-phenolat.

Gleiche Mole wirkten in ätherischer Lösung auch bei 45 stündigem Kochen im Äther nicht, in Benzol nur unter Bildung von etwas dunklem Harz aufeinander, das auch bei 4 stündigem Erhitzen des Dinitro-dibromtoluols mit 2 Mol Na-phenolat auf 120—130° das einzige Reaktionsprodukt bildete.

B. *Versuche mit 2,6-Dinitro-3,5-dibromtoluol.*

Der Weg, den wir bei der Darstellung des 2,6-Dinitro-3,5-dibromtoluols einschlugen, ist ebenfalls schon von Blanksma erprobt, dessen experimentelle Angaben wir auf Grund unserer Erfahrungen noch in einigen Punkten ergänzen können.

Das Ausgangsmaterial ist *2-Nitro-p-toluidin.*

Die *Acetylierung* seines 3,5-Dibromderivates mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure tritt in der Regel von selbst unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein, muß aber manchmal durch Anwärmen auf dem Wasserbade in Gang gebracht werden. Bei 6 stündigem Kochen von 3,1 g 4-Amino-2-nitro-3,5-dibrom-toluol mit 15 ccm Acetanhydrid und 2,4 g wasserfreiem Natriumacetat erhielten wir das bisher noch nicht beschriebene *Diacetylderivat*, aus Eisessig oder Alkohol derbe, farblose Krystalle vom Schmelzp. 170°.

0,1415 g Subst.: 0,1744 g CO_2, 0,0365 g H_2O. — 0,1838 g Subst.: 11,65 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_2Br_2$	Ber. C 33,52	H 2,56	N 7,11
	Gef. „ 33,62	„ 2,89	„ 7,31.

Glatte Nitrierung des Monoacetyl-derivates erreichten wir, indem wir es in Portionen von 10 g anteilsweise in ein eisgekühltes Gemisch von fünf Teilen Pyroschwefelsäure und 5 Teilen Salpetersäure D. 1,52 eintrugen, 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen ließen, dann langsam bis auf 35° anwärmten und 5 Minuten bei dieser Temperatur hielten. Ausbeute an 2,6-Dinitroverbindung nach einmaligem Umkrystallisieren etwa 50 Proc., Schmelzp. 275° wie in der Literatur angegeben.

Die *Abspaltung des Acetyls* gelingt glatt durch 50-proc. Schwefelsäure (40 ccm auf 1 g Substanz). Man kocht 25 Minuten unter häufigem Umschütteln, läßt dann erkalten und fällt vollständig durch Einrühren in Eiswasser.

Digitized by Google

Zur *Entaminierung* bedienten wir uns eines von Staedel beschriebenen Verfahrens:[1]) In eine mit Eiskochsalzmischung gekühlte Lösung von 7,14 g des Amins in 30 ccm Salpetersäure D. 1,52 wird 10 Minuten hindurch ein langsamer Strom von Stickoxyden geleitet. Dabei bildet sich ein dickflüssiger Brei von Diazoniumnitrat; er wird vorsichtig in 200 ccm siedenden Alkohols eingeführt und damit nach Ablauf der ersten lebhaften Gasentwicklung noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nachher wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und zur Krystallisation hingestellt. Das reine *2,6-Dinitro-3,5-dibromtoluol* bildet nach 2 maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol weiße Nädelchen. Ihren Schmelzpunkt beobachteten wir bei 119—120; Blanksma gibt 117° an. Die Ausbeute daran ist wechselnd. Im günstigsten Fall betrug sie 80 Proc. der Theorie.

0,1428 g Subst.: 10,7 ccm N (23°, 759 mm).

$C_7H_4O_4N_2Br_2$ Ber. N 8,24 Gef. N 8,47.

2,6-Dinitro-3,5-dibrom-toluol und Ammoniak.

0,85 g des Stoffes, die wir mit 6 ccm alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf 110° erhitzten, gewannen wir fast ganz unverändert wieder. Nach 3 stündigem Erhitzen auf 140° war aus ihnen ein Produkt entstanden, das nach dem Umlösen aus Petroläther von 100° an sinterte und bei etwa 120° völlig geschmolzen war; seinem N-Gehalt nach konnte es unreines *Amino-dinitro-brom-toluol* sein.

$C_7H_6O_4N_3Br$ Ber. N 15,22 Gef. N 13,34.

6 stündiges Erhitzen auf 160° endlich lieferte eine Substanz, deren N-Gehalt (19,03 Proc.) sich bereits dem des *3,5-Diamino-2,6-Dinitro-toluols* (23,20 Proc.) näherte. Rein haben wir dieses aber bisher noch nicht erhalten. Auch die sehr unscharf gegen 140° schmelzenden gelbbraunen Nädelchen, die wir nach 20 stündigem Erhitzen auf 150° aus dem Eindampfungsrückstand des Rohrinhaltes isolierten, waren noch bromhaltig.

2,6-Dinitro-3,5-dibrom-toluol und p-Toluidin.

Unsere Versuche, 2,6-Dinitro-3,5-dibrom-toluol mit Anilin umzusetzen, haben ebenfalls vorläufig noch keine einheitliche, gut charakterisierte Substanz ergeben. Dagegen erreichten wir mit p-Toluidin (2,2 g auf 1,7 g) durch 8 stündiges Erhitzen auf 130° den Ersatz beider Bromatome. Es entstand *2,6-Dinitro-3,5-di-p-toluidino-toluol*, das aus Benzol in derben Krystallen, aus Alkohol in orangefarbenen, stark glänzenden Blättchen herauskommt und bei 191° schmilzt.

---

[1]) A. 217, 197 (1883).

Digitized by Google

0,0856 g Subst.: 0,2041 g CO_2, 0,0400 g H_2O. — 0,1114 g Subst.: 13,75 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{21}H_{10}O_4N_4$	Ber. C 64,26	H 5,14	N 14,28
	Gef. „ 64,37	„ 5,17	„ 14,53.

2,6-Dinitro-3,5-dibrom-toluol und Hydrazin.

Der Versuch wurde mit 0,85 g Ausgangsmaterial wie bei der isomeren Verbindung angestellt. Da sich dabei kein Reaktionsprodukt ausschied, wurde die tiefrote Lösung nach sechs Stunden mit Wasser verdünnt, eingeengt, filtriert und salzsauer gemacht. Dabei fiel ein graubraunes Pulver aus. Es verwandelte sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in feine hellbraune Nadeln von der Zusammensetzung des *7-Methyl-6-nitro-1-oxy-5-brom-benztriazols.*

0,1311 g Subst.: 0,1495 g CO_2, 0,0236 g H_2O. — 0,0935 g Subst.: 16,8 ccm N (19°, 750 mm).

$C_7H_5O_3N_4Br$	Ber. C 30,78	H 1,67	N 20,52
	Gef. „ 31,12	„ 2,00	„ 20,73.

Sie verpufften bei 236° unter starker Rußbildung.

2,6-Dinitro-3,5-dibrom-toluol und Na-äthylat.

Aus der dunkelroten Flüssigkeit, die wir beim Mischen der Lösungen von 0,85 g Dinitro-dibrom-toluol in 2,5 ccm Benzol + 5 ccm Alkohol und 0,17 g Na in 3 ccm Alkohol erhielten, begannen beim Aufbewahren nach einiger Zeit lange, weiße Nadeln sich abzusetzen, die wir nach 24 Stunden abfiltrierten und aus Alkohol + Wasser umkrystallisierten. Sie schmolzen nicht sehr scharf gegen 133°. Ihr Bromgehalt kennzeichnete sie als *1-Methyl-2,6-dinitro-5-bromphenol-3-äthyläther.*

0,1341 g Subst.: 0,0839 g AgBr.

$C_9H_9O_5N_2Br$	Ber. Br 26,20	Gef. Br 26,60.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus den chemischen Universitätsinstituten in Frankfurt/Main und Greifswald.]

Synthese eines Disaccharidglucosids. II;

von *Burckhardt Helferich*, *Wilhelm Klein* und *Wilhelm Schäfer*.

(Eingelaufen am 27. November 1925.)

Die Ergebnisse der ersten Arbeit[1]) ließen es noch unsicher, ob in dem synthetischen Produkt der zweite Zuckerrest wirklich in 6- oder in 5-Stellung in den ersten eingreift. Die folgende Arbeit bringt den Beweis, daß die schon damals geäußerte Vermutung, es handle sich um ein 6-Glucosido-glucosid, die richtige ist.

Das Triphenylmethyl-triacetyl-α-methylglucosid (I)[2]) geht bei der Behandlung mit Phosphorpentabromid[3]) in Acetodibromglucose (II) über, in der die Stellung der beiden Bromatome am 1- und am 6-Kohlenstoffatom erwiesen ist.[4])

I $CH_3O(C[C_6H_5]_3).CHOAc.CH.CHOAc.CHOAc.CH.O.CH_3$
$\qquad\qquad\qquad

Weise aus dem Tribenzoyl-α-methylglucosid[1]) (III), dessen freie Hydroxylgruppe, in indifferentem Lösungsmittel mit einem Molekül Phosphorpentabromid bei Zimmertemperatur behandelt, gegen Brom ausgetauscht wird:

III $CH_2OH.CHOBz.CH.CHOBz.CHOBz.CH.O.CH_3$ (Bz = Benzoyl),
$\quad\quad\quad

Beschreibung der Versuche.

Acetodibromglucose aus Triphenylmethyl-triacetyl-α-methylglucosid (I).

15 g (1 Mol.) Triphenylmethyl-triacetyl-α-methylglucosid werden mit 46 g Phosphorpentabromid (4 Mol.) durch Schütteln innig vermischt und unter Feuchtigkeitsausschluß 20 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt.[1]) Die zunächst starke Entwicklung von Bromwasserstoff ist dann ziemlich beendet. Die abgekühlte Schmelze wird unter Rühren in Eiswasser gegossen, der entstandene flockige Niederschlag mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Kaliumbicarbonatlösung von Säure befreit, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus trocknem Essigester umkrystallisiert. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 2,4 g, d. i. etwa 21 Proc. d. Th.

0,1305 g Subst.: 0,1586 g CO_2, 0,0466 g H_2O. — 0,522 g Subst.: 0,0456 g AgBr.

$C_{12}H_{16}O_7Br$ (432,03)	Ber. C 33,33	H 3,73	Br 37,0
	Gef. „ 33,16	„ 3,99	„ 37,17.

Die Drehung wurde in trocknem Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 5{,}04^\circ \times 6{,}0650}{0{,}1626 \times 1 \times 0{,}9941} = + 189{,}1^\circ.$$

F. Wrede gibt für Acetodibromglucose +184,4 und 184,1, Karrer und Smirnoff +189,2 an.[2])

Ebenso stimmen Schmelzpunkt (172°), Mischschmelzpunkt, Löslichkeit und die sonstigen Eigenschaften mit der bekannten Acetodibromglucose überein.

2,3,5-Tribenzoyl-α-methylglucosid-6-bromhydrin[3]) (IV).

100 g Triphenylmethyl-triacetyl-α-methylglucosid[4]) (1 Mol.) (I) werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 76,8 g fein zerriebenem Phosphorpentabromid (1 Mol.) durch kräftiges Schütteln innig gemischt und unter dauerndem Schütteln auf dem

[1]) Vgl. Note 3, S. 19.

[2]) H. 115, 290 (1921); Helv. 5, 128 (1922).

[3]) Die im folgenden beschriebene Reaktion zur Einführung von Halogen an Stelle von Hydroxyl in empfindliche Substanzen wird in einer besonderen Arbeit an anderer Stelle genauer erörtert werden.

[4]) Vgl. Note 2 S. 19.

Digitized by Google

siedenden Wasserbad erhitzt, bis Entfärbung eintritt, bis also das Phosphorpentabromid verbraucht ist. Dies ist nach etwa 5—10 Minuten der Fall. Die abgekühlte Schmelze wird in Äther aufgenommen, diese Lösung erst mit Wasser, dann mit Bicarbonatlösung bis zur Entfernung der Säure gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck der Äther verjagt. Der zurückbleibende Sirup, ein Gemenge von Triphenylbrommethan mit Triacetyl-α-methylglucosid-6-bromhydrin, wird in Methanol (dem fünffachen des angewandten Ausgangsproduktes) gelöst und diese Lösung bei etwa 0° mit Ammoniakgas gesättigt. Nach zwölfstündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur werden Methanol und Ammoniak unter vermindertem Druck verjagt und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Dabei bleibt der aus dem Triphenylbrommethan mit Methanol entstandene Methyläther des Triphenylcarbinols unlöslich zurück, es geht das durch Verseifung der Acetylgruppen entstandene α-Methylglucosid-6-bromhydrin in Lösung; nach Verdampfen des Wassers unter vermindertem Druck, Aufnehmen des Rückstandes mit 10—20 Teilen Essigester und Wiederverdampfen dieses Essigesters unter vermindertem Druck wird diese Substanz in einer zur Acylierung genügend reinen Form erhalten.

Zur *Benzoylierung* wird der Sirup in Pyridin (dem Doppelten des angewandten Ausgangsmaterials) gelöst, unter guter Kühlung vorsichtig und unter Ausschluß der Feuchtigkeit mit einem Überschuß an Benzoylchlorid (der gleichen Menge wie Ausgangsmaterial verwandt) versetzt und nach 4—5 stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur die Lösung unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Der ausfallende Sirup wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle geklärt und entfärbt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Lösen in 10 Teilen heißem Methanol, und vorsichtiges Abkühlen in prachtvollen Nadeln kristallisiert erhalten. Die Ausbeute beträgt bis zu 40 g, d. i. 50 Proc. d. Th. Aus Methanol, Äthylalkohol, Essigester oder wäßriger Essigsäure läßt sie sich leicht umkristallisieren. Die reine Substanz schmilzt bei 122°.

0,1444 g Subst. (lufttrocken): 0,3118 g CO_2, 0,0591 g H_2O. — 0,1449 g Subst.: 0,0470 g AgBr.

Digitized by Google

$C_{28}H_{25}O_8Br$ (569,1)	Ber. C 59,04	H 4,42	Br 14,04
	Gef. „ 58,89	„ 4,58	„ 13,80

Die Drehung der Substanz wurde in Pyridinlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 8{,}28 \times 1{,}9376}{0{,}1755 \times 0{,}10052} = + 90{,}9°.$$

Dieselbe Substanz entsteht auf ganz die gleiche Weise, wenn man von dem Triphenylmethyl-tribenzoyl-α-methylglucosid[1]) ausgeht.

Die Darstellung der gleichen Substanz aus dem 2,3,5-Tribenzoyl-α-methylglucosid (III) wird — auf besonders milde Weise auf die folgende Art erreicht[2]):

2 g des Ausgangsmaterials werden in 20 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff heiß gelöst und, nach dem Abkühlen auf 0° bei dieser Temperatur 2 g (etwa 1,2 Mol) gepulvertes Phosphorpentabromid zugegeben. Unter häufigem Umschütteln und Erwärmen zunächst auf Zimmertemperatur, dann für 1 Minute auf 40° und schließlich durch 4stündiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur geht die Hauptmenge des Phosphorpentabromids in Lösung. Nach Verdünnen mit Äther wird mit überschüssiger Kaliumbicarbonatlösung bis zum Verschwinden der Kohlendioxydentwicklung geschüttelt, von einem geringfügigen Niederschlag abfiltriert und, zuletzt unter vermindertem Druck, zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup wird in 20 ccm heißem Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen fällt ein amorpher Niederschlag, der schon erhebliche Mengen der gesuchten Substanz, aber in schwer zu reinigender Form enthält. Von diesem wird abgegossen, die Flüssigkeit eingedunstet und der feste amorphe Rückstand in möglichst wenig Eisessig aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisiert im Laufe einiger Stunden ein dichter Filz von Nadeln, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Methanol nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und ihrem sonstigen Verhalten als identisch mit dem nach der zuerst beschriebenen Methode dargestellten 2,3,5-Tribenzoyl-α-methylglucosid-6-bromhydrin erwiesen.

Für die Herstellung der Substanz ist der erste Weg der bequemere und ergiebigere. Die sehr viel mildere zweite Me-

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 19.

[2]) Die ersten Versuche in dieser Richtung sind von Herrn cand. Joseph Zerbes angestellt.

Digitized by Google

thode macht Umlagerungen, die den Wert der Substanzen für den Konstitutionsbeweis des Ausgangsmaterials beeinträchtigen würden, unwahrscheinlich.

Tribenzoyl-α-methyl-d-isorhannosid (V).

15 g des Tribenzoyl-bromhydrins (IV) werden in 300 ccm 75-proc. Essigsäure auf dem Wasserbad gelöst, bei der gleichen Temperatur ein Tropfen verdünnter Platinchloridlösung zugegeben[1]) und portionsweise 30 g Zinkstaub unter dauerndem Umschütteln zugefügt. Wenn in einer abfiltrierten Probe sich kein nichtionisiertes Brom mehr nachweisen läßt[2]), wird vom Zinkstaub abgesaugt, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Verreiben mit Wasser von den Zinksalzen befreit. Ist die so gewonnene Substanz krystallinisch, so wird sie aus Methanol umkrystallisiert. Bleibt sie sirupös zurück, so nimmt man zunächst mit Äther auf, wäscht mit Bicarbonatlösung, verdampft den Äther und nimmt in heißem Methanol (dem Dreifachen des angewandten Bromhydrins) auf. Beim vorsichtigen Abkühlen, am besten beim Impfen, wird auch dann die Substanz in schönen Nadeln krystallisiert erhalten. Die Ausbeute beträgt bis zu 8 g, das sind 75 Proc. d. Th. Die Substanz schmilzt bei 139—140°. Sie löst sich mehr oder weniger leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, nur in Petroläther und Ligroin ist sie sehr schwer löslich.

0,1606 g Subst. (bei 78° und 14 mm getrocknet): 0,4010 g CO_2, 0,0762 g H_2O.

$C_{28}H_{26}O_8$ (490,21) Ber. C 68,54 H 5,35
Gef. „ 68,10 „ 5,31.

Die Drehung wurde in Pyridinlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{11^\circ} = \frac{+10{,}45 \times 2{,}6260}{0{,}2572 \times 1{,}0004} = +106{,}7^\circ.$$

α-Methyl-d-isorhamnosid.[3])

Zur Abspaltung der Benzoylgruppen wird 1 g der Tribenzoylverbindung mit 30 ccm Methanol übergossen, unter Eis-

[1]) M. Bergmann, B. **54**, 1570 (1921).

[2]) Fischer u. Zach, B. **45**, 3766 (1912).

[3]) Auf das Verhalten der Substanz gegen α-Glucosidase soll an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Digitized by Google

kühlung die Mischung mit Ammoniakgas gesättigt und durch öfteres Umschütteln bei Zimmertemperatur die Substanz im Laufe einiger Stunden in Lösung gebracht. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur werden Methanol und Ammoniak unter vermindertem Druck verjagt, der Rückstand mit 5 ccm Wasser aufgenommen, von unlöslichen aromatischen Produkten abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Der sirupöse Rückstand läßt sich bei stark erniedrigtem Druck — etwa 1 mm — destillieren. Er geht sehr konstant bei 162° über und erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus der dreifachen Menge Essigester läßt er sich völlig reinigen. Er bildet dann prächtige Nadeln vom Schmelzp. 98—99°. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, schwer auch in kaltem Essigester, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln meist leicht löslich. Die Ausbeute an umkrystallisierter Substanz beträgt bis zu 0,3 g, das sind 80 Proc. d. Th.

0,1569 g Subst. (bei 78° unter vermindertem Druck getrocknet): 0,2728 g CO_2, 0,1098 g H_2O.

$C_7H_{14}O_6$ (178,11)	Ber. C 47,16	H 7,92
	Gef. „ 47,42	„ 7,83.

d-Iso-rhamnose (VI).

Eine Lösung von 1 g Methyl-d-isorhamnosid in 10 ccm 10-proc. Salzsäure wird drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Bariumcarbonat neutralisiert, von unverbrauchtem Bariumcarbonat abfiltriert, mit Tierkohle entfärbt und unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mehrfach mit je 10 ccm heißem absoluten Alkohol ausgezogen und die vereinigten Auszüge unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup wurde zu den quantitativen Bestimmungen bei 50° unter vermindertem Druck bis zur Konstanz getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,8 g, das sind 90 Proc. d. Th.

0,1090 g Subst.: 0,1754 g CO_2, 0,0734 g H_2O.

$C_6H_{12}O_5$ (164.10)	Ber. C 43,87	H 7,37
	Gef. „ 43,89	„ 7,53.

Die Drehung wurde in Wasser bestimmt:

$$[\alpha]_D^{\vartheta} = \frac{+2{,}85 \times 1{,}3988}{0{,}1326 \times 1{,}0304} = +29{,}2.$$

Digitized by Google

Für die aus Acetodibromglucose hergestellte d-Isorhamnose geben Fischer und Zach als Endwert der Drehung +29,69° an. Auch die sonstigen Eigenschaften des Zuckers, süßer Geschmack und starke Reduktion Fehlingscher Lösung, sowie der Schmelzpunkt des Osazons: 185—186° stimmen mit den von Fischer und Zach sowie von Votocek angegebenen Tatsachen überein. Weiter haben wir nach den Angaben von Fischer und Zach einen kleinen Teil des Zuckers aus Essigester krystallisiert und mit einer Probe des Fischer-Zachschen Präparates, für dessen Übersendung wir Herrn H. O. L. Fischer zu großem Danke verpflichtet sind, verglichen. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bewiesen die Identität beider Substanzen.

Schließlich seien noch einige weitere Ergänzungen der ersten Arbeit gegeben:

Der Schmelzpunkt des 2, 3, 5-Tribenzoyl-α-methylglucosids (III) liegt bei 143°. Die Isolierung des Kondensationsproduktes dieser Substanz mit Acetobromglucose wurde dadurch etwas abgeändert, daß statt Alkohol durchweg Methanol genommen wurde. Man erhält dann direkt aus dem sirupösen Gemenge des Kondensationsproduktes mit dem überschüssigen Tribenzoyl-α-methylglucosid durch Lösen in heißem Methanol (300 ccm bei 70 g angewandter Tribenzoylverbindung) und Aufbewahren bei 0° jenes krystallinisch. Durch einmaliges Umkrystallisieren wird die Substanz völlig rein: Sie schmilzt bei 173°, gibt die scharfen Analysenwerte und zeigt in Pyridinlösung die Drehung $[\alpha]_D^{19} = +53{,}2°$. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 30 Proc. d. Th.

Die Verseifung mit diesem reineren Produkt verlief wie in der ersten Arbeit beschrieben. Das aus ihr erhaltene α-Methyl-gentiobiosid zeigte die in der ersten Arbeit angegebenen Eigenschaften.

Nur seine Drehung wurde nochmals in wäßriger Lösung bestimmt und etwas anders gefunden:

für die krystallalkoholhaltige Substanz $[\alpha]_D^{18} = +58{,}5°$,
für die völlig getrocknete Substanz $[\alpha]_D^{18} = +65{,}5°$.

Das Gentiobiosid konnte ohne Schwierigkeiten mit Pyridin und Essigsäureanhydrid (12 Stunden bei Zimmertemperatur) in eine Heptacetylverbindung übergeführt werden, die in schönen Nadeln vom Schmelzp. 96° (nach geringem Sintern von 93° an) krystallisierte und in Chloroformlösung die folgende Drehung zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+8{,}85 \times 1{,}9988}{0{,}1885 \times 1{,}4539} = +64{,}5°.$$

Digitized by Google

Synthese der Gentiobiose;

von *Burckhardt Helferich*, *Karl Bäuerlein* und *Friedrich Wiegand*.

Die Versuche von E. Fischer und Armstrong[1]), aus Acetohalogenzuckern und Alkalizuckerverbindungen Disaccharide synthetisch zu gewinnen, führten nicht zu einheitlichen Produkten. Die Schwierigkeiten, die sich aus dem Vorhandensein zahlreicher freier Hydroxyle und verschiedener Konfigurationsmöglichkeiten (α-β-Formen) ergeben, sind auch durch die neuesten Arbeiten in dieser Richtung[2]) bestätigt.

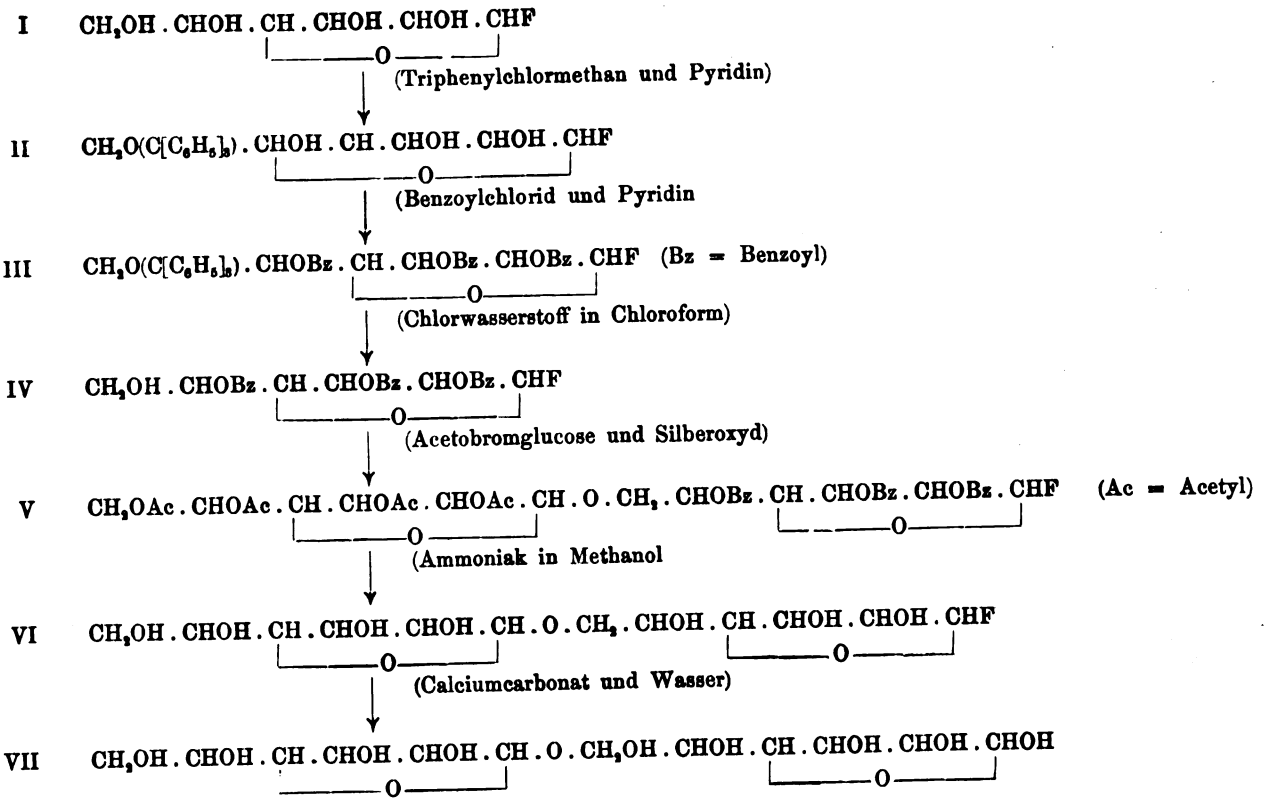
Die Synthese des α-Methyl-gentiobiosids[3]) aus dem 2,3,5-Tribenzoyl-α-methylglucosid[3]) war die Veranlassung zu Versuchen, diese Synthese zum Aufbau freier reduzierender Disaccharide zu erweitern.

Es gelang, aus der von D. H. Brauns hergestellten Tetraacetyl-fluorglucose[4]) durch Verseifung der Acetylgruppen das freie d-Glucosyl-fluorid (Formel I) herzustellen, das durch Überführung in β-Phenol-glucosid und in eine Tetrabenzoylverbindung näher charakterisiert wurde. Dies Glucosylfluorid erwies sich als stabil genug, um mit ihm den ganzen Gang der Synthese, der mit den α-Methylglucosid als Ausgangsmaterial zum α-Methyl-gentiobiosid[3]) geführt hatte, durchzuführen:

Das so entstandene Fluorid ließ sich durch Kochen mit Calciumcarbonat in wäßriger Lösung in das freie reduzierende Disaccharid überführen, ohne daß die Disaccharidbindung zerstört wurde. Aus den Eigenschaften des Osazons, besonders aber des nach Zemplén[5]) dargestellten β-Octacetats und durch dessen Vergleich mit einer Probe Octacetylgentiobiose, die wir der Freundlichkeit von Herrn Zemplén verdanken, ließ sich die Identität des synthetischen Disaccharids mit Gentiobiose einwandfrei feststellen. Durch die Arbeit von Haworth und

[1]) B. 35, 3144 (1902).
[2]) Schlubach u. Rauchenberger, B. 58, 1184 (1925).
[3]) Helferich u. Becker, 440, 1 (1924) und die vorhergehende Arbeit.
[4]) Am. Soc. 45, 833 (1923).
[5]) Zemplén, H. 85, 402 (1913).

Digitized by Google


I CH₂OH . CHOH . CH . CHOH . CHOH . CHF
(Triphenylchlormethan und Pyridin)
II CH₂O(C[C₆H₅]₃) . CHOH . CH . CHOH . CHOH . CHF
(Benzoylchlorid und Pyridin
III CH₂O(C[C₆H₅]₃) . CHOBz . CH . CHOBz . CHOBz . CHF (Bz = Benzoyl)
(Chlorwasserstoff in Chloroform)
IV CH₂OH . CHOBz . CH . CHOBz . CHOBz . CHF
(Acetobromglucose und Silberoxyd)
V CH₂OAc . CHOAc . CH . CHOAc . CHOAc . CH . O . CH₂ . CHOBz . CH . CHOBz . CHOBz . CHF (Ac = Acetyl)
(Ammoniak in Methanol
VI CH₂OH . CHOH . CH . CHOH . CHOH . CH . O . CH₂ . CHOH . CH . CHOH . CHOH . CHF
(Calciumcarbonat und Wasser)
VII CH₂OH . CHOH . CH . CHOH . CHOH . CH . O . CH₂OH . CHOH . CH . CHOH . CHOH . CHOH

Digitized by Google

Wylam[1]) ist ein sicherer Weg zur Gewinnung der krystallisierten Gentiobiose aus ihrem β-Octacetat ausgearbeitet.

Damit ist zum erstenmal die eindeutige chemische Synthese eines in der Natur aufgefundenen Disaccharids geglückt.

Die vollkommene Analogie dieser Synthese des freien Disaccharids mit der des α-Methylgentiobiosids[2]) läßt den dort geführten Beweis[3]) für die 6-Stellung des zweiten Glucoserestes auf diese Synthese übertragen.[4]) Die Gentiobiose ist damit als eine β-6-Glucosidoglucose, entsprechend den bisherigen analytischen Untersuchungen[5]) bestätigt.

Die Gentiobiose ist als Spaltstück der in der Wurzel von Gentiana lutea vorkommenden Gentianose von Bourquelot und Hérissey[6]) genommen. Sie ist durch fermentative Synthese schon vor Jahren aus Glucose aufgebaut worden.[7]) Eine Totalsynthese ist darin aber nicht zu erblicken, weil als wesentliches Hilfsmittel ein nur von der Natur geliefertes in seiner chemischen Zusammensetzung unbekanntes Reagens, das Ferment, benötigt wird.

Auch beim Amygdalin, das aus Gentiobiose aufgebaut ist[8]), darf man füglich erst jetzt von einer Totalsynthese sprechen.

Schließlich liegt nunmehr der Weg, weitere reduzierende Di- und Trisaccharide — z. B. auch die Melibiose — synthetisch zu gewinnen, ganz klar für alle die Mehrzucker, bei denen in das 6-Hydroxyl der Glucose ein zweiter Bestandteil β-glucosidisch eingreift, von dem eine Acylhalogenverbindung zugänglich ist. Vielleicht ist auch für α-glucosidische Mehrsaccharide, speziell die Maltose der Weg gangbar. An Stelle des Glucosyl-

---

[1]) Soc. **123**, 3122 (1923).

[2]) Helferich u. Becker, A. **440**, 1 (1924) und die vorhergehende Arbeit.

[3]) Siehe die vorhergehende Arbeit.

[4]) Gelegentlich soll der Beweis an einem der Zwischenprodukte der Synthese in ähnlicher Weise wie beim α-Methylgentiobiosid auch direkt geführt werden.

[5]) Haworth u. Wylam, Soc. **123**, 3120 (1923).

[6]) C. r. **126**, 1045 (1898); **132**, 571 (1901).

[7]) Bourquelot, Hérissey u. Coirre, C. r. **157**, 732 (1913) u. a.

[8]) Campbell und Haworth, Soc. **125**, 1337 (1924); Zemplén und Kurz, B. **57**, 1357 (1924); Kuhn u. Sobotka, B. **57**, 1767 (1924).

Digitized by Google

fluorids wird man die Fluoride anderer Zucker verwenden können.

Damit beginnen sich die in der ersten Arbeit über das α-Methyl-gentiobiosid ausgesprochenen Hoffnungen[1]) zu verwirklichen.

Beschreibung der Versuche.

d-Glucosyl-fluorid (I).

Ein Teil Acetofluorglucose[2]) wird in einem Raumteil absoluten Methanols aufgeschlämmt und $^1/_{10}$ Raumteil einer 1-proc. Auflösung von Natrium in absolutem Methanol[3]) zugegeben. Nach wenigen Minuten löst sich die Substanz auf (zeitweilig Umschütteln), es tritt der Geruch nach Methylacetat auf und nach 1 stündigem Aufbewahren beginnt die Krystallisation des Glucosylfluorids, die durch Reiben in kurzer Zeit vervollständigt werden kann. Die Ausbeute beträgt etwa 45 Proc. der angewandten Menge Acetylverbindung, d. i. 84 Proc. d. Th. Aus der Mutterlauge können durch Einengen und vorsichtiges Fällen mit Äther noch einige Procente gewonnen werden.

Für die meisten Zwecke ist die zuerst auskrystallisierte Substanz genügend rein. Zur Analyse wurde sie durch Lösen in warmem Methanol, Versetzen mit Äther bis zur Trübung und Abkühlen umkrystallisiert und so als schweres aus kleinen Prismen bestehendes Pulver erhalten.

0,1205 g Subst. getrocknet über P_2O_5 (56°, 12 mm): 0,1745 g CO_2, 0,0645 g H_2O.

$C_6H_{11}O_5F$ (182,12)	Ber. C 39,55	H 6,09
	Gef. „ 39,50	„ 5,99.

Die Substanz gibt ihr Fluor schon bei kurzem Erhitzen in saurer Lösung (10 Minuten) auf dem Wasserbad quantitativ ab. Darauf läßt sich eine sehr einfache Fluorbestimmung gründen: Erhitzen einer gewogenen Menge Substanz in einer bestimmten Menge $^n/_{10}$-Schwefelsäure für 10 Minuten auf dem Wasserbad und Titrieren mit $^n/_{10}$-Kalilauge. Der Mehrverbrauch an Natronlauge gibt die entstandene Flußsäure.

---

[1]) A. **440**, 6 (1924).
[2]) D. H. Brauns, Am. Soc. **45**, 833 (1923).
[3]) E. Fischer u. M. Bergmann, B. **52**, 830 (1919).

Digitized by Google

0,1444 g Subst.: 7,70 ccm $^n/_{10}$-KOH (Mehrverbrauch). — 0,1811 g Subst.: 7,00 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Ber. F 10,43 Gef. F 10,13, 10,23.

Außerdem wurde das Fluor auch nach einer von H. Meyer u. A. Hub angegebenen Methode[1]) bestimmt:

0,2346 g Subst.: 0,0514 g CaF_2.

Gef. F 10,66.

Das Glucosylfluorid zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es zersetzt sich unter starkem Schäumen, je nach der Art des Trocknens, Aufbewahrens, Umkrystallisierens bei 118—125°. In Wasser ist die Substanz leicht löslich, ziemlich leicht auch in Methanol, Äthylalkohol und Pyridin, dagegen in den anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln recht schwer bis unlöslich. Der Geschmack ist rein süß, etwa von der gleichen Stärke wie Glucose selbst.

Die Substanz ist nach Versuchen, für die wir Herrn W. Lipschitz, Frankfurt/Main, zu großem Dank verpflichtet sind, für weiße Mäuse ein ziemlich starkes Gift, wohl infolge der Abspaltung von Flußsäure schon im Magen.

Bemerkenswert ist, daß aus dem Glucosylfluorid das Fluor durch Alkalien erheblich langsamer als durch Säuren abgespalten wird. Nach 16stündigem Aufbewahren einer Lösung in $^n/_{10}$-Kalilauge bei Zimmertemperatur und nachfolgendem $^1/_4$stündigen Erhitzen auf 100° waren erst etwa 50 Proc. des Fluors abgespalten. In dieser relativen Beständigkeit gegen Alkalien und der Empfindlichkeit gegen Säuren erinnert die Substanz schon an die Glucoside. Allerdings reduziert sie Fehlingsche Lösung in der Siedehitze.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in wäßriger Lösung ergab den normalen Wert:

13,000 g Wasser, 0,1459 g Subst. u. 0,2772 g Subst. Gefrierpunktserniedrigung: 0,116 u. 0,216°.

Ber. (s. o.) 182,1 Gef. 178,0, 181,6.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 4{,}87 \times 2{,}1258}{0{,}1052 \times 1 \times 1{,}0178} = + 96{,}7°.$$

---

[1]) Ch. Ztg. 34, 816 (1910).

Digitized by Google

Schließlich sei noch erwähnt, daß man das Glucosylfluorid auch mit alkoholischem Ammoniak aus seiner Acetylverbindung herstellen kann.

Durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin läßt sich das Glucosylfluorid in eine schön krystallisierte *Tetrabenzoylverbindung* überführen (Nädelchen aus Äther–Petroläther, Schmelzpunkt 110—112°).

0,0834 g Subst.: 0,2076 g CO_2, 0,0338 g H_2O. — 0,3426 g Subst.: 0,0234 g CaF_2.

$C_{34}H_{27}O_9F$ (598,22)	Ber. C 68,12	H 4,55	F 3,18
	Gef. „ 67,8	„ 4,53	„ 3,33.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 5{,}10 \times 3{,}2002}{0{,}1498 \times 1 \times 0{,}9901} = + 110{,}0°.$$

Das Glucosylfluorid läßt sich in wäßriger Lösung mit Bariumphenolat zu β-Phenolglucosid umsetzen: Eine Lösung von 0,43 g ($^1/_2$ Mol.) Barimhydroxyd krystallisiert, 0,3 g Phenol (etwa 2,2 Mol.) in 3 ccm warmem Wasser wurde nach dem Erkalten mit 0,5 g Glucosylfluorid (1 Mol.) versetzt, $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, von dem entstandenen BaF_2 abfiltriert, mit Äther ausgeschüttelt (zur Entfernung des Phenols) und eingedunstet. Aus dem teilweise krystallisierten Rückstand ließen sich 0,1 g feiner Nädelchen isolieren, die sich nach Schmelzpunkt (172—173°) und Drehung ($[\alpha]_D^{18} = - 65{,}6$) als fast reines β-Phenolglucosid erwiesen.[1]) Ob in dem sirupösen Anteil auch α-Phenolglucosid vorhanden ist, lassen wir zunächst dahingestellt.

6-Triphenylmethyl-glucosylfluorid (II).

20 g Glucosylfluorid werden in 100 ccm trocknem Pyridin gelöst und 30 g (etwa 1 Mol.) Triphenylchlormethan zugegeben. Nach 24stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde die schwach gelbe Lösung bei 0° mit wenig Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann unter kräftigem Rühren in 3 Liter Eiswasser getropft. Es fällt ein gelblicher Sirup, der im Lauf von einigen Stunden besonders bei öfterem Wechsel des überstehenden Wassers erstarrt. Die im Exsiccator

[1]) E. Fischer, B. 34, 2898 (1901).

Digitized by Google

getrocknete Masse wird in 3—4 Raumteilen Aceton gelöst, wenn nötig mit Tierkohle geklärt und entfärbt und durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther die Substanz in feinen weißen Nädelchen gefällt. Ausbeute 32 g, die zur Weiterverarbeitung genügend rein sind.

Zur Analyse wurde die Substanz noch 2 mal umkrystallisiert. Im Röhrchen erhitzt, beginnt sie gegen 135° zu erweichen und schmilzt gegen 140° unter Aufschäumen. Die lufttrockne Verbindung verliert beim Trocknen über P_2O_5 bei 12 mm und erhöhter Temperatur recht beträchtlich an Gewicht, etwa $^1/_3$ Krystallaceton entsprechend.

0,1009 g Subst. (getrocknet): 0,2616 g CO_2, 0,0560 g H_2O. — 0,3204 g Subst.: 0,0299 g CaF_2.

$C_{25}H_{25}O_5F$ (424,20)	Ber. C 70,72	H 5,84	F 4,48
	Gef. „ 70,71	„ 6,21	„ 4,54.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt (für die getrocknete Substanz):

$$[\alpha]_D^4 = \frac{+ 1{,}73 \times 3{,}3767}{0{,}1995 \times 0{,}5 \times 1{,}005} = + 58{,}4°.$$

Die lufttrockne Substanz ist leicht löslich in Aceton, Pyridin, ziemlich leicht in Methanol, Alkohol und Essigester, schwer bis unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin geht sie in ein schön krystallisierendes *Triacetylderivat* über (Nadeln aus absolutem Alkohol, Schmelzp. 147—148°; $[\alpha]_D^{20} = + 119{,}6°$).

6-Triphenylmethyl-2,3,5-tribenzoyl-glucosyl-fluorid (III).

1 Gewichtsteil lufttrocknes Triphenylmethyl glucosyl-fluorid wird in 3 Raumteilen trocknem Pyridin gelöst und bei 0° mit einer ebenfalls in Eiskälte hergestellten Mischung von 1.1 Raumteilen Benzoylchlorid in 1.1 Raumteilen trocknem Pyridin versetzt. Nach tüchtigem Durchmischen beginnt sehr rasch die Abscheidung von salzsaurem Pyridin, die durch mehrstündiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur vervollständigt wird. Durch vorsichtige Zugabe von Eiswasser wird zunächst dieser Niederschlag in Lösung gebracht; dann gibt man weiter Wasser bis zur beginnenden Trübung zu und gießt die Mischung in etwa die 10fache Menge Eiswasser unter tüchtigem Rühren ein. Der ausgefallene amorphe Niederschlag wird in Chloroform (oder Äther) aufgenommen, diese Lösung durch Waschen mit Wasser,

Digitized by Google

verdünnter Schwefelsäure, Kaliumbicarbonatlösung gereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform verdampft. Der Rückstand, ein schwach gefärbter Sirup, wird in heißem Methanol oder Alkohol (event. durch Petroläther denaturiert) gelöst. Beim raschen Abkühlen und Schütteln fällt die Verbindung zwar amorph, aber in fester pulveriger Form aus. Die Ausbeute an diesem Produkt kommt der theoretischen sehr nahe (z. B. aus 15 g Ausgangsmaterial 23 g). Zur Analyse wurde das Umlösen aus Alkohol noch ein- bis zweimal wiederholt.

0,1009 g Subst. getrocknet über P_2O_5 (78°, 13 mm): 0,2780 g CO_2, 0,0454 g H_2O. — 0,5858 g Subst.: 0,0258 g CaF_2.

$C_{46}H_{37}O_8F$ (736,30)	Ber. C 74,97	H 5,07	F 2,58
	Gef. „ 75,14	„ 5,04	„ 2,14.

Nach den Analysenzahlen zu schließen, ist die Substanz, trotzdem sie nicht krystallinisch erhalten werden konnte, ziemlich rein. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt sie nicht, sondern sinkt, nach allmählichem Erweichen, gegen 95° zu einer klaren zähen Masse zusammen. Sie löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht, nur in kaltem Alkohol, Methanol, in Ligroin und Petroläther ist sie schwerer löslich. Die Anwesenheit des Triphenylmethylrestes gibt sich durch Gelbfärbung beim Lösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure, die Benzoylgruppen durch den Geruch nach Benzoesäureester beim Verseifen mit Natriummethylatlösung kund.

Die Drehung wurde in Pyridinlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 2{,}29 \times 3{,}1721}{0{,}1940 \times 0{,}5 \times 0{,}997} = + 75{,}1°.$$

2,3,5-Tribenzoyl-glucosyl-fluorid (IV).

Ein Teil des Triphenylmethyl-tribenzoyl-glucosyl-fluorids wurde in zwei Raumteilen Chloroform gelöst, die Lösung möglichst schnell mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und etwa 25 Minuten bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dabei scheiden sich unter Gelbfärbung Krystalle (Triphenylchlormethan?) ab. Nach der angegebenen Zeit wurde mit Chloroform reichlich verdünnt, mit Kaliumbicarbonatlösung bis zur völligen Entfernung der Säure, dann noch einigemal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des

Digitized by Google

Chloroforms bleibt ein Sirup zurück, der die durch Verseifung entstandenen Produkte, also die Tribenzoylverbindung neben Triphenylchlormethan bzw. Triphenylcarbinol enthält. Zur weiteren Verarbeitung wurde dieser Sirup genommen, da zahlreiche Versuche, die Tribenzoylverbindung aus dem Reaktionsgemisch rein herauszuarbeiten, bisher nicht einwandfrei zum Ziele führten. Es wurden zwar krystallinische Produkte erhalten, auf deren Beschreibung wir aber fürs erste verzichten, da sie stets noch mehr oder weniger viel Triphenylcarbinol oder seine Derivate enthielten. Für die folgende Reaktion mit Acetobromglucose erwies sich die Anwesenheit dieser Substanzen nicht als störend.

6-(Tetracetyl-β-glucosido)-2,3,5-tribenzoyl-glucosylfluorid (V).

Der nach dem Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende Sirup aus 29 g Triphenylmethyl-tribenzoyl-glucosyl-fluorid wurde in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium mit 8,1 g Acetobromglucose und ebensoviel trocknem Silberoxyd versetzt, mit 15 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff (Waschflüssigkeit vom Trockenmittel) verdünnt und auf der Maschine geschüttelt, bis eine Probe im Filtrat kein Brom mehr enthielt. Die Dauer dieser Reaktion war verschieden, 3—5 Stunden. Die bromfreie Lösung wurde, am besten mit etwas Kieselgur, von den Silbersalzen abfiltriert und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand, ein gelblicher Sirup, wurde in 600 ccm absolutem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen krystallisierten 3,9 g des Kondensationsprodukts in feinen Nadeln aus, die sich durch Umkrystallisieren aus 800 ccm absolutem Alkohol leicht reinigen ließen. Die Ausbeute betrug 3,3 g.

Aus der Mutterlauge läßt sich die unveränderte Tribenzoylverbindung (die ja im Überschuß angewandt ist) zusammen mit den Triphenylmethylverbindungen durch Eingießen in Wasser und Aufnehmen in Chloroform, in zur nochmaligen Reaktion mit Acetobromglucose geeigneter Form, wiedergewinnen.

0,1534 g Subst.: 0,3330 g CO_2, 0,0624 g H_2O.

$C_{41}H_{41}O_{17}F$ (824,54)	Ber. C 59,70	H 5,01
	Gef. „ 59,24	„ 4,55.

Digitized by Google

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+\ 0{,}45 \times 13{,}1758}{1{,}4617 \times 0{,}2727} = +\ 15°.$$

Die Substanz schmilzt bei 195—196°. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwer bis unlöslich in Methanol, Alkohol und Wasser.

Gentiobiosyl-fluorid (VI).

5 g der Acetyl benzoyl-verbindung werden in 1,25 Liter heißem Methanol gelöst, die Lösung rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit gasförmigem Ammoniak zuletzt bei 0° gesättigt. Nach 20 stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur werden Ammoniak und Methanol unter vermindertem Druck verjagt, der Rückstand in 70 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung durch Tierkohle geklärt und unter vermindertem Druck wieder zur Trockne verdampft. Der klare Sirup wird in 25 ccm heißem absoluten Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisiert das Fluorid in körnigen schweren Kryställchen aus. Die Ausbeute beträgt 2 g, d. i. 95 Proc. d. Th. Durch Umkrystallisieren aus etwa 100 Teilen Methanol wird die Substanz gereinigt.

0,1267 g Subst. (über P_2O_5 bei 78° getrocknet): 0,1927 g CO_2, 0,0708 g H_2O.

$C_{12}H_{21}O_{10}F$ (344,23)	Ber. C 41,85	H 6,15	F 5,52
	Gef. „ 41,48	„ 6,25	„ 5,17*

* Fluorbestimmung s. u.

Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie beginnt gegen 180° zu sintern und zersetzt sich unter Gasentwicklung gegen 215—220°. In Wasser ist sie leicht löslich, schwer in Methanol und Alkohol, erst recht in den anderen organischen Lösungsmitteln. Fehlingsche Lösung wird langsamer als durch einen freien Zucker reduziert.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 1{,}94° \times 4{,}2448}{1{,}0199 \times 0{,}2412} = +\ 33{,}47.$$

Eine kleine Probe des Gentiobiosyl-fluorids wurde durch kurzes Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in die Heptacetylverbindung übergeführt (Nadeln, Schmelzp. 162—163° qual. Probe auf Fluor positiv).

Digitized by Google

Verseifung des Gentiobiosylfluorids.

Die Verseifung läßt sich leicht durch Kochen der wäßrigen Lösung des Fluorids mit Calciumcarbonat erreichen. Es sei der Versuch beschrieben, der gleichzeitig zur quantitativen Bestimmung des abgespaltenen Fluors diente:

0,3823 g Subst. wurden in 20 ccm Wasser mit 0,4 g gefälltem Calciumcarbonat 75 Minuten gekocht und dann (durch ein quantitatives Filter) filtriert.

Der Rückstand wurde durch Essigsäure von dem unveränderten Calciumcarbonat befreit und das ungelöst bleibende CaF_2 unter Berücksichtigung der im Treadwell, Lehrb. der anal. Chemie, angegebenen Korrekturen bestimmt: 0,0406 g CaF_2 (s. oben).

Das Filtrat reduziert stark Fehlingsche Lösung. Es wurde unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand nach der Vorschrift von Zemplén[1]) mit 0,8 g Natriumacetat und 16 ccm Essigsäureanhydrid erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen. Dabei fiel ein Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrte und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol (Tierkohle) in schönen Nädelchen vom Schmelzp. 189—191° erhalten wurde. Der Mischschmelzpunkt mit einer von Herrn Zemplén uns freundlichs tübersandten Probe von reinem Gentiobiose-octacetat lag bei 190—192°.

Die Drehung in Chloroform ergab den folgenden Wert:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-0{,}55 \times 6{,}3496}{1{,}4687 \times 2 \times 0{,}2046} = -5{,}8°,$$

während von Zemplén $-5{,}6°$[2]), von Hudson und Johnson $-5{,}8°$[3]) angegeben werden.

Eine andere Probe des Fluorids wurde auf die gleiche Weise verseift und die wäßrige Lösung des entstandenen Zuckers auf Osazon verarbeitet. In der Hitze blieb die Lösung klar, beim Abkühlen fielen feine gelbe Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser den Schmelzp. 160—170°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Essigester noch einen etwas höheren: 170—173° zeigten. In der Literatur ist als Schmelzpunkt des Gentiobiosazons angegeben: 162—167°.[4])

[1]) H. 85, 402 (1913). [2]) H. 85, 399 (1913) und B. 48, 236 (1915).
[3]) Am. Soc. 39, 1272 (1917).
[4]) Haworth und Wylam, Soc. 123, 3123 (1923).

Digitized by Google

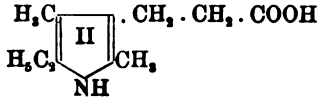
[Mitteilungen aus dem Organisch-chem. Institut der Techn. Hochschule München.]

Synthese der 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-propionsäure;

von *Hans Fischer* und *Bruno Walach.*

(Eingelaufen am 21. Dezember 1925.)

Von Piloty wurde die Xanthopyrrolcarbonsäure (I) aus Blutfarbstoff isoliert.



Die Säure unterscheidet sich von den übrigen Spaltprodukten des Blut- und Gallenfarbstoffs prinzipiell durch die Äthylgruppe in α-Stellung und sie ist der erste experimentelle Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer Brücke C=C im Blutfarbstoff entsprechend der Willstätterschen Vorstellung. Es steht noch nicht absolut einwandfrei fest, ob die Säure wirklich im Blutfarbstoff vorhanden ist. Wir haben ihre Synthese durchgeführt, um die analytische Isolierung zu erleichtern und hielten es für zweckmäßig, vor Aufnahme der analytischen Untersuchung auch noch die 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-propionsäure (II) synthetisch kennenzulernen, da auch sie als Spaltprodukt des Blutfarbstoffs theoretisch möglich wäre. Die Synthese ist uns auf folgendem Weg gelungen:

Ausgehend vom 2,4-Dimethylpyrrol haben wir dieses der Alkylierungsmethode von Fischer und Bartholomäus unterworfen und das 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol dargestellt. Es erwies sich als zweckmäßig, nur mit einem ganz geringen Überschuß von Äthylat zu arbeiten, weil auf diese Weise die Äthylierung der β-Stellung eingeschränkt wird und man kann dann

Digitized by Google

ruhig auf 215—220° erhitzen, ohne daß man Gefahr läuft, daß auch die β-Stellung in größerem Umfang äthyliert wird. In das so gewonnene 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol führten wir dann den Aldehydrest in β-Stellung ein und erhielten das schön krystallisierende 2,4-Dimethyl-5-äthyl-3-formylpyrrol. Dies stimmt in allen Eigenschaften mit den bisher gewonnenen β-Aldehyden überein; so gelang es auch nicht, es zu kombinieren mit trisubstituierten Pyrrolen, z. B. 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol zu einem gemischten Methen. Unter Absprengung der β-ständigen Aldehydgruppe entstand lediglich das Bis-2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrylmethen vom Schmelzp. 212°.

Weiterhin wurde der Aldehyd durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert. Mit Hilfe von Piperidin läßt sich der Aldehyd leicht in die Acrylsäure überführen. Die Reduktion zur Propionsäure ging glatt; die Isolierung der Säure jedoch stieß auf ganz abnorme Schwierigkeiten. Die sonst für die Isolierung der Säuren so bequeme Methode der Abscheidung als Pikrat versagte völlig und nach zahllosen Bemühungen führte allein der im experimentellen Teil näher beschriebene Weg, die Säure durch Vakuumdestillation zu reinigen, zum Ziel. Es gelang so regelmäßig, die Säure in krystallisiertem Zustand zu erhalten, jedoch erwiesen sich auch die Krystalle noch als äußerst hinfällig. In Anbetracht dieser Umstände müssen die Analysenwerte als befriedigend bezeichnet werden.

Angesichts der unangenehmen Eigenschaften, die die reine synthetische Säure besitzt, wird es schwierig sein, sie aus Blutfarbstoff nach den bisherigen Methoden zu isolieren, nur die fraktionierte Destillation der Säureester in großem Maßstab bietet eine Möglichkeit auf Erfolg.

Wir haben dann noch weiterhin das 2,4-Dimethyl-5-äthyl-3-formylpyrrol mit Hilfe von Hydrazin und Natriumalkoholat nach Wolff-Kishner ins 2,3,4-Trimethyl-5-äthylpyrrol übergeführt, das schon früher mit Hahn durch Äthylierung des 2,3,4-Trimethylpyrrols als Öl gewonnen war. Nur als Pikrat krystallisierte es. Wir haben den Körper jetzt in herrlich krystallisiertem Zustande gewonnen, er schmilzt bei 38—39°, Siedep. 114—115° bei 27 mm Druck. Auch diese Verbindung

Digitized by Google

ist durch äußerste Unstabilität ausgezeichnet. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt außerordentlich nahe bei dem des Trimethylpyrrols und wir haben das Trimethylpyrrol deshalb nochmals äthyliert und ein genau übereinstimmendes Präparat erhalten. Für das 2,3,4-Trimethylpyrrol, dessen Untersuchung für synthetische Versuche der Blutfarbstoffreihe großes Interesse bietet und das bis jetzt nur relativ schwer zugänglich war durch Umsetzung des Tetramethylpyrrols mit Phtalsäureanhydrid, haben wir eine neue Methode ausgearbeitet, die den Körper billig in beliebiger Menge zugänglich macht. Ausgangsmaterial ist das 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol, für das eine bequeme Darstellungsmethode vor kurzem veröffentlicht wurde.[1]) Dieses nach Wolff-Kishner reduziert, gibt in glänzender Ausbeute Trimethylpyrrol. Nach der gleichen Methode läßt sich natürlich ganz allgemein die Formylgruppe der Pyrrolaldehyde zur Methylgruppe reduzieren. Die weitere Bearbeitung des nun leicht zugänglichen Pyrrols ist im Gang, Mitteilung über die Ergebnisse erfolgt demnächst.

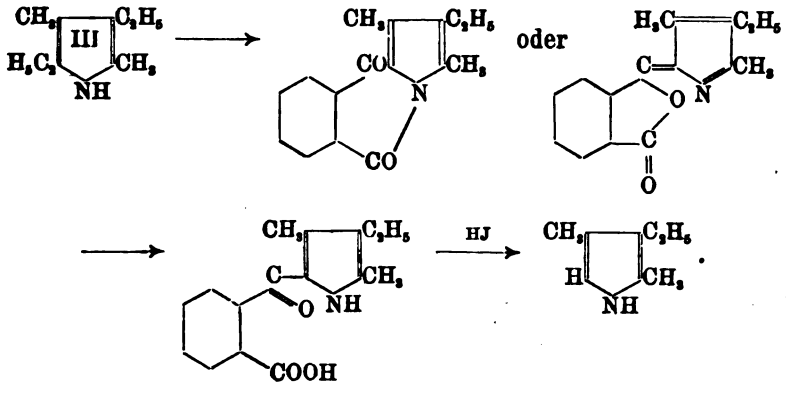
Bei der Äthylierung des 2,4-Dimethylpyrrols erhielten wir als Nebenprodukt das schon früher beschriebene 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol (III).

Mit Krollpfeiffer[2]) wurde festgestellt, daß im Tetramethylpyrrol durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid eine α-ständige Methylgruppe unter Phtalidbildung zur Abspaltung gelangt und nach Aufspaltung des Phtalids und Absprengung des Phtalsäurerestes wurde *Trimethylpyrrol* erhalten. Beim Dimethyl-diäthylpyrrol interessierte uns diese Reaktion besonders, weil wegen des unsymmetrischen Baus die Möglichkeit bestand, daß der Phtalsäurerest unsymmetrisch eingreifen würde oder mit anderen Worten ausgedrückt, es konnte die relative Haftfestigkeit der Methyl- und Äthylgruppe in α-Stellung geprüft werden. Wenn der Äthylrest lockerer sitzt, was von vornherein wahrscheinlicher war, weil die in α-Stellung äthylierten Pyrrole die Ehrlichsche Aldehydreaktion in der Hitze geben, so mußte die Reaktion vorwiegend in folgendem Sinne verlaufen:

---

[1]) B. 58, 2818 (1925). [2]) H. 82, 266 (1912).

Digitized by Google



Dies war in der Tat der Fall. Wir konnten das Kryptopyrrol als Pikrat in krystallisiertem Zustand gewinnen.

Versuche.

Synthese der 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-propionsäure.

2,4-Dimethylpyrrol.

In Verbesserung und Vereinfachung des Verfahrens zur Darstellung des 2,4-Dimethylpyrrols aus dem 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol ist zu erwähnen, daß man direkt in dem Kolben, in welchem dann mit Wasserdampf abgetrieben wird, mit ungefähr 35—40 % technisch wäßrigem NaOH neutralisiert.

In einem 4-Liter-Kolben werden in 150 ccm Wasser in dünnem Strahl 450 ccm konz. Schwefelsäure unter Umschwenken einfließen gelassen; wenn die Temperatur auf 100° gesunken ist, trägt man unter Umschwenken in kleinen Portionen 200 g 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol rasch ein, unter lebhafter CO_2-Entwicklung geht es in Lösung. Nachdem alles eingetragen ist, wird noch auf dem lebhaft siedenden Wasserbade bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung erhitzt, was meist eine Stunde in Anspruch nimmt. Jetzt kühlt man den Kolben in fließendem Wasser, um ihn schließlich mit Eis-Kochsalz gut zu kühlen. Mit einem Tropftrichter läßt man unter Rühren tropfenweise etwa 40 Proc. techn. NaOH einfließen bis zur stark alkalischen Reaktion (750 g NaOH in möglichst wenig Wasser); Zeitdauer 3—4 Stunden, Temperatur nicht über 25°. Bei Eintritt der

Digitized by Google

alkalischen Reaktion scheidet sich das Dimethylpyrrol als ölige Schicht ab, das man mit Wasserdampf abtreibt ($1^1/_4$ Stunden). Das Destillat wird mit Äther aufgenommen und wie üblich, weiter verarbeitet. Ausbeute 27 g = 32 Proc. d. Th. Siedepunkt 720 mm, 162—164°.

2, 4-Dimethyl-5-äthylpyrrol.

In Verbesserung des Verfahrens zur Äthylierung des 2, 4-Dimethylpyrrols[1]) hat sich ergeben, daß es am zweckmäßigsten ist, mit einem ganz geringen Überschuß an Äthylat zu arbeiten, da man dabei nicht Gefahr läuft, daß auch die β-Stellung äthyliert wird.

40 g 2, 4-Dimethylpyrrol werden mit einer Lösung von 10,3 g Natrium (theor. 9,7 g) in 250 ccm absolutem Äthylalkohol im Autoklaven 6 Stunden auf 215—220° erhitzt, mit Wasserdampf abgetrieben, ausgeäthert (hier muß mittels Azofarbstoffes auf 2, 4-Dimethylpyrrol geprüft und wenn positiv, dies durch Kuppelung entfernt werden[2]) und im Vakuum fraktioniert. Siedep. 20 mm, 93—95°; Ausbeute 39,8 g = 77 Proc. d. Th.

2, 4-Dimethyl-5-äthyl-3-formylpyrrol.

7 g 2, 4-Dimethyl-5-äthylpyrrol werden in einem weiten Reagenzglas unter Eiskühlung mit 14 ccm wasserfreier Blausäure gemischt, dann setzt man 2 ccm Wasser zu und leitet unter Eiskühlung bis zur Sättigung einen langsamen Strom von Salzsäuregas ein. Zum Ende der Reaktion erstarrt der Röhreninhalt zu einem zähen Krystallbrei. Man läßt 4 Stunden lang stehen, versetzt mit Eis bis zur Lösung des salzsauren Imins und läßt diese dunkelrot gefärbte dicke Lösung über Nacht stehen. Sodann gießt man unter guter Kühlung und Rühren in überschüssige 30-proc. NaOH ein, filtriert nach einstündigem Stehen durch ein Faltenfilter den harzigen Klumpen von Aldehyd ab und kocht mit einem Liter Wasser unter gleichzeitiger Wasserdampfdestillation $1^1/_2$ Stunden, filtriert und wiederholt mit dem Rückstand diese Operation noch zweimal. Aus den Filtraten und nach der Einengung bis auf 200 ccm krystallisiert der Aldehyd in schönen Nadeln aus. Schmelzp. 128°. Aus-

[1]) H. 77, 196 (1912).
[2]) Vgl. H. 76, 482 (1911); 77, 194 (1912); 87, 263 (1913).

Digitized by Google

beute 6 g = 77 Proc. d. Th. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, $CHCl_3$, Essigester; weniger löslich in Wasser, Äther, Benzol; schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

0,1158 g Subst.: 0,3035 g CO_2, 0,0906 g H_2O = 71,48 Proc. C und 8,75 Proc. H. — 0,1709 g Subst.: 14,5 ccm N (17°, 723 mm) = 9,50 Proc. N.

$C_9H_{13}NO$	Ber. C 71,50	H 8,67	N 9,27
	Gef. „ 71,48	„ 8,75	„ 9,50.

Derivate des Aldehyds.

Die Derivate wurden auf die übliche Art dargestellt.[1])

Das *Oxim* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 118,5°.

0,1082 g Subst.: 16,5 ccm N (17°, 715 mm).

$C_9H_{14}N_2O$ Ber. N 16,88 Gef. N 16,86.

Nitril aus obigem Oxim krystallisiert aus verdünntem Alkohol in derben Prismen vom Schmelzp. 112°.

0,0738 g Subst.: 12,8 ccm N (18°, 720 mm).

$C_9H_{12}N_2$ Ber. N 18,91 Gef. N 19,27.

Aldazin; krystallisiert aus Alkohol in schönen derben Nadeln vom Schmelzp. 207° unter Dunkelfärbung.

0,1122 g Subst.: 18,6 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{18}H_{26}N_4$ Ber. N 18,78 Gef. N 18,43.

Semicarbazon; krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 203°.

0,1028 g Subst.: 24,9 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{10}H_{16}N_4O$ Ber. N 26,92 Gef. N 27,00.

Azlacton; krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Krystallen vom Schmelzp. 193°.

0,0948 g Subst.: 8,3 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{13}H_{13}N_2O_2$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,77.

Benzoylaminoacrylsäure hieraus vom Schmelzp. 183°.

0,0960 g Subst.: 7,9 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ Ber. N 8,97 Gef. N 9,18.

Versuche, mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol das entsprechende Methen zu erhalten, ergaben immer wieder unter Absprengung der Formylgruppe das Methen des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols vom Schmelzp. 212°.

---

[1]) Näheres hierüber B. **55**, 1942 (1922); **56**, 519 (1923).

Digitized by Google

Überführung des Aldehyds mit Hydrazin und Äthylat nach Wolf ins isomere Phyllopyrrol (2, 3, 4-Trimethyl-5-äthylpyrrol).

Es wurden 3 g Aldehyd mit 2 g Hydrazinhydrat und einer Auflösung von 1 g Natrium in 25 ccm Alkohol im Druckrohr 6 Stunden auf 150° erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasserdampf abgetrieben, ausgeäthert und im Ätherauszug mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäure das isomere Phyllopyrrol als Pikrat gefällt. Ausbeute 70 Proc. d. Th. Krystallisiert aus Alkohol; schöne derbe Krystalle vom Schmelzp. 102—103°. [1])

0,1064 g Subst: 14,8 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{15}H_{18}N_4O_7$ Ber. N 15,30 Gef. N 15,57.

Aus dem Pikrat wird das Pyrrol mit 1-proc. NaOH in Freiheit gesetzt, und mit Wasserdampf abgetrieben; es scheiden sich farblose Krystalle vom Schmelzp. 38—39° ab, die sich rasch grün färben, mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert werden. Siedep. 27 mm, 114—115°. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen zu schönen farblosen Krystallen. Ehrlichsche Reaktion kalt negativ, beim Kochen intensiv positiv. Im Vakuum sublimiert es in schönen farblosen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 38—39°.

3,430 mg Subst.: 9,870 mg CO_2, 3,410 mg H_2O. — 5,255 mg Subst.: 0,4831 ccm N (17°, 719 mm).

$C_9H_{15}N$ Ber. C 78,76 H 11,03 N 10,22
Gef. „ 78,48 „ 11,13 „ 10,24.

2, 4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-acrylsäure.

3,1 g 2, 4-Dimethyl-5-äthyl-3-pyrrolaldehyd (1 Mol.) mit 2,4 g Malonsäure (1 Mol.) und 6 ccm Piperidin (2 Mol.) werden in 20 ccm Alkohol am lebhaft siedenden Wasserbade eingedampft und vom ersten Auftreten von CO_2-Bläschen unter Rühren eine halbe Stunde lang kondensiert. In 100 ccm 5-proc. NaOH wird unter Zusatz von Tierkohle leicht gelöst und $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten filtriert man von den Schmieren und säuert mit verdünnter HCl zur eben kongosauren Reaktion an. Die Acrylsäure fällt in fein krystalli-

[1]) Vgl. H. 84, 225 (1913).

Digitized by Google

sierter Form gelbrot aus. Nach kurzem Stehen wird filtriert und gründlich mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 2,3 g = 58 Proc. Krystallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol unter Zusatz von Tierkohle in derben wetzsteinähnlichen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 205°, die sich beim Liegen an der Luft nicht verändern und nicht nachdunkeln. Leicht löslich in CH_3OH, Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, unlöslich in Äther. Ehrlichsche Reaktion kalt negativ, beim Kochen intensiv, beim Verdünnen blau mit einem schwachen Stich ins Rötliche.

0,1231 g Subst.: 0,3075 g CO_2, 0,0876 g H_2O. — 0,1426 g Subst.: 9,5 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{11}H_{18}NO_2$	Ber. C 68,35	H 7,83	N 7,25
	Gef. „ 68,15	„ 7,97	„ 7,47.

0,0675 g Subst. verbrauchte bei der Titration 3,57 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Mol.-Gew.: ber. 193, gef. 189.

2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-propionsäure. (II).

Zu 0,8 g farbloser Acrylsäure in wenig 1-proc. NaOH gelöst, mit 20 ccm Wasser verdünnt, werden bei 60—70° im Verlaufe von 3 Stunden 24 g 5% Natriumamalgam in kleinen Portionen unter häufigem Umrühren zugefügt. Nach 3—4 Stunden ist die Reduktion vollendet. Nach dem Filtrieren vom Hg, wird unter guter Kühlung mit verdünnter HCl gerade zur Kongoblaureaktion angesäuert und 4 mal ausgeäthert, der Ätherauszug gründlich mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, über Schwefelsäure im Vakuum verdampft und das hinterbleibende Öl, über Nacht, über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet. Das getrocknete bräunlich gefärbte Öl wird der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei 1 mm Druck und 200° Badtemperatur geht das Öl binnen ein paar Sekunden über, die Vorlage wird im evakuierten Zustand abgeschmolzen, nach einigen Tagen ist das helle zähe Öl zu schönen, jedoch unregelmäßig begrenzten Krystallen erstarrt, die zur Analyse zwischen gehärteten Filtern mit einem Druck von 220 Atm. abgepreßt wurden. Der Körper stellt jetzt ein farbloses Pulver dar vom Schmelzp. 43—44°, das sich an der Luft rasch braun färbt.

Digitized by Google

3,310 mg Subst.: 2,630 mg H_2O, 8,123 mg CO_2. — 4,085 mg Subst.: 3,155 mg H_2O und 10,033 mg CO_2. — 4,879 mg Subst.: 0,3303 ccm N (17°, 719 mm).

$C_{11}H_{17}NO_2$	Ber.	C 67,65	H 8,78	N 7,18
	Gef.	„ 66,99	„ 8,64	„ 7,54
		„ 66,93	„ 8,89	

Umsetzung
von 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol mit Phtalsäureanhydrid.

5,4 g 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol werden mit 5,4 g Phtalsäureanhydrid und 6 ccm Eisessig im Druckrohr 6 Stunden lang auf 190° erhitzt, nach dem Erkalten mit wenig Eisessig die dunkel gefärbte zähe Flüssigkeit herausgespült, stark alkalisch gemacht, mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt und 3 Stunden unter Rückfluß zur Verseifung des Phtalids gekocht, filtriert und mit verdünnter Salzsäure die Säure ausgefällt. Die gut getrocknete Säure wird mit Jodwasserstoff-Eisessig eineinhalb Stunden am lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt, mit Jodphosphonium entfärbt, Jodwasserstoff-Eisessig im Vakuum abdestilliert, in Wasser gelöst und sodaalkalisch das Pyrrol übergetrieben. Der Ätherauszug des Wasserdampfdestillates gibt, nach Konzentration, mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäure ein sofort fallendes Pikrat, krystallisiert aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzp. 135°. Mischschmelzpunkt mit Kryptopyrrolpikrat ergab keine Depression.

0,1022 g Subst.: 14,7 ccm N (16°, 727 mm).

$C_{14}H_{16}N_4O_7$ Ber. N 15,91 Gef. N 16,25

Isomeres Phyllopyrrol (vgl. S. 44).

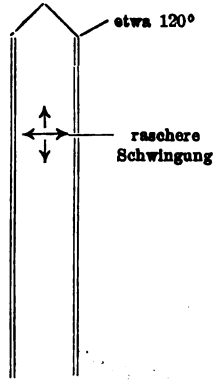
In gleicher Weise, wie schon früher von H. Fischer[1]) ausgeführt, wurde 1 g 2,3,4-Trimethylpyrrol mit Natriumäthylat aus 1,5 g Natrium in 15 ccm Alkohol im Druckrohr 5 Stunden auf 230° erhitzt. Mit Wasserdampf abgetrieben und 2,4 g Pikrat vom Schmelzp. 103° isoliert = 75% der Theorie. Mischschmelzpunkt mit dem über 2,4-Dimethyl-5-äthyl-3-formylpyrrol gewonnenen Pikrat ergab keine Depression.

[1]) mit Hahn H. 84, 255 (1913).

Digitized by Google

Das erhaltene Pikrat wurde mit 1%iger NaOH zerlegt und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasserdampf abgetrieben, wobei das isomere Phyllopyrrol im Kühler zu farblosen Krystallnadeln erstarrte. Nach der Destillation im Vakuum und Umsublimieren im Vakuum über Bariumoxyd schmolz es bei 39° und wurde so zur Analyse gebracht. Die krystallographische Untersuchung durch Herrn Professor Dr. Steinmetz ergab:

„Linealförmige prismatische Krystalle, Auslöschung parallel; Schwingungsrichtung parallel den Prismenkanten ist diejenige der kleineren Lichtgeschwindigkeit. Endflächen wenig gut ausgebildet. Im ebenen Winkel 120° ± 2° mit den Prismenkanten bildend. Wahrscheinlich rhombisch."



„Isophyllo".

2,3,4-Trimethylpyrrol.

Da der Weg zur Darstellung des 2,3,4-Trimethylpyrrols über das Phtalid des Tetramethylpyrrols[1]), dessen Verseifung und Abspaltung mit Jodwasserstoff-Eisessig langwierig und kostspielig ist, ebenso die Darstellungsart über das Semicarbazon des 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrols[2]), war es naheliegend, analog der Reduktion des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-acetylpyrrols zum Kryptopyrrol, die Reduktion des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrols nach Wolff mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat zu versuchen, um so mehr, da genannter Aldehyd nach der kürzlich erfolgten Mitteilung leicht in größeren Mengen gewonnen werden kann. Dieses Verfahren führte auch mit 70 bis 75%iger Ausbeute an 2,3,4-Trimethylpyrrol zum Ziele.

20 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol wurden mit 10 ccm Hydrazinhydrat und Natriumäthylat, dargestellt aus 10 g Natrium in 150 ccm abs. Alkohol, 12 Stunden lang im Autoklaven auf 140—160° erhitzt. Hierauf wird mit Wasserdampf das gebildete Trimethylpyrrol abgetrieben, das im Kühler zu schönen Krystallen erstarrt. Ausbeute 7,1 g = 71% der Theorie. Mit ätherischer Pikrinsäure schön krystallisierendes Pikrat vom Schmelzp. 147°.

[1]) H. Fischer u. Hahn, H. 84, 255 (1913).
[2]) H. Fischer u. Weiß, B. 56, 1200 (1923).

Digitized by Google

4,394 mg Subst.: 0,6635 ccm N (20°, 718 mm).

$C_{18}H_{14}N_4O_7$ Ber. N 16,57 Gef. N 16,62.

Das 2,3,4-Trimethylpyrrol ist ausgezeichnet durch seine Reaktionsfähigkeit. Nach der Gattermannschen Blausäure-Methode erhält man den schön krystallisierenden α-Aldehyd vom Schmelzp. 147°, dessen schön krystallisierendes Semicarbazon bei 230° schmilzt. Das entsprechende Dipyrrylmethen-chlorhydrat schmilzt bei 287—288°, die freie Base bei 187—188°, Pikrat der Base verpufft bei 230—231°. Die schön krystallisierende $HgCl_2$-Verbindung schmilzt bei 234°.

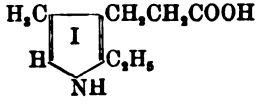
Über diese und andere Umsetzungen berichten wir demnächst.

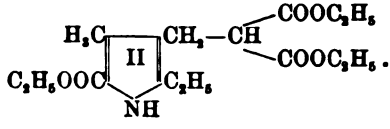
Synthese des Tetra-2-äthyl-3-propionyl-4-methyl-pyrryl-äthylens, der Xanthopyrrolcarbonsäure und Umsetzungen einiger Pyrrole;

von *Hans Fischer* und *Josef Klarer.*

(Eingelaufen am 11. Januar 1926.)

Vor kurzem[1]) haben wir über die Synthese der *Xanthopyrrolcarbonsäure* (I) berichtet





Als Ausgangsmaterial für die Säure benutzten wir das noch nicht bekannte 2-Äthyl-4-methyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol, dessen Synthese ganz beträchtlich vereinfacht wurde. Wir fanden, daß zur Kondensation des Isonitroso-acetessigesters mit Dipropionylmethan die Isolierung des letzteren überflüssig ist, man kann direkt das bei der Isolierung des erwähnten Ketons an-

[1]) A. 442, 1 (1925).

Digitized by Google

fallende schön krystallisierende Kupfersalz mit gutem Erfolg verwenden. Aus dem erhaltenen Pyrrol gewinnt man dann in der früher beschriebenen Weise das 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol. Zur weiteren Synthese der Xanthopyrrolcarbonsäure nun wandten wir den schon mit Nenitzescu[1]) veröffentlichten Kunstgriff der Kondensation mit Methoxymethylmalonester an und erhielten unter ähnlichen Bedingungen den schön krystallisierenden *2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-β-methylmalonester* (II). Durch Verseifung des Esters wurde die freie Carbonsäure erhalten, die bei vermindertem Druck beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet und in die carbäthoxylierte Xanthopyrrolcarbonsäure übergeht. Die Entfernung des α-Carbäthoxyrestes gelang dann durch Verseifung und Umkrystallisieren der freien Säure aus Wasser. Wie beim homologen Derivat der Kryptopyrrolcarbonsäure ist auch hier die Haftfestigkeit der freien Carboxylgruppe in α-Stellung so gering, daß beim bloßen Umkrystallisieren aus Wasser Kohlensäureabspaltung eintritt und die freie Xanthopyrrolcarbonsäure entsteht. So wurde die Säure mit dem Schmelzp. 126° erhalten, während wir in der früheren Mitteilung 108° angegeben hatten in Übereinstimmung mit der von Piloty[2]) analytisch gewonnenen Säure. Wir haben die Xanthopyrrolcarbonsäure auch wie früher beschrieben, über die Acrylsäure nochmals dargestellt und auch hier den Schmelzp. 126° beobachtet, so daß dieser der richtige ist. Das Pikrat schmilzt bei 143° in Übereinstimmung mit dem früheren Befund und Pilotys Feststellung bei der analytischen Säure. Durch die Schmelzpunktsdifferenz von 18° ist natürlich der Schluß, daß Piloty aus dem Blutfarbstoff die Xanthopyrrolcarbonsäure erhalten hat, nicht mehr absolut sicher, wenn wir auch noch immer in Anbetracht der genauen Übereinstimmung des Pikrats es für wahrscheinlich halten, daß die Xanthopyrrolcarbonsäure tatsächlich im Säurespaltungsgemisch des Blutfarbstoffs vorhanden ist. Es wird aber notwendig sein, die Xanthopyrrolcarbonsäure nochmals aus Blutfarbstoff zu isolieren und in eindeutiger Weise zu identifizieren. Deshalb haben wir aus der Xanthopyrrolcarbonsäure das Phtalid bereitet, das schön

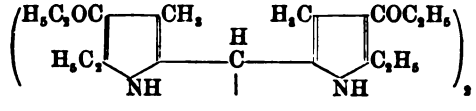
[1]) A. **443**, 113 (1925). [2]) A. **406**, 443 (1914).

Digitized by Google

krystallisiert und wir hoffen mit Hilfe des Phtalids die Xanthopyrrolcarbonsäure aus dem Blutfarbstoff abscheiden zu können. Die Überführung in Phtalide hat den großen Vorteil, daß diese Verbindungen sich durch enorme Stabilität auszeichnen, auch gegen Sauerstoff der Luft in keiner Weise empfindlich sind im Gegensatz zu den freien Säuren. Auffallend ist die außerordentliche Stabilität des Phtalids der Xanthopyrrolcarbonsäure. Es gelang nicht, diese mit Alkali zur freien Säure aufzuspalten; unter milden Bedingen tritt keine Einwirkung ein; unter energischen erfolgt jedoch Zerstörung.

Als erstes Pyrrol auf dem Wege zur Xanthopyrrolcarbonsäure erhielten wir wie erwähnt, das 2-Äthyl-4-methyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol und wir benutzten es, um mit seiner Hilfe eine Reihe von neuen Pyrrolen zu synthetisieren. Durch Abspaltung des α-Carbäthoxyrestes wurde das schön krystallisierende 2-Äthyl-4-methyl-3-propionylpyrrol gewonnen, hieraus der Aldehyd bereitet, dieser in Oxim und Nitril übergeführt, das Dipyrrylmethan bereitet, durch Oxydation mit Eisenchlorid hieraus das in leuchtend roten Nadeln krystallisierende Methenchlorhydrat gewonnen. Das Methen ergab schön krystallisierendes Kupfer-, Kobalt-, Zink-, Cadmium- und Eisen(II)salz. Die Beschreibung des letzteren erfolgt später im Zusammenhang mit weiteren krystallisierten Eisensalzen der Methene. Mit Diazobenzolsulfosäure gibt unser Pyrrol einen schön krystallisierenden Azofarbstoff, mit Hydrazin und Äthylat behandelt das ölige 2-Äthyl-3-propyl-4-methylpyrrol, das bei 12 mm bei 82° siedet und äußerst unbeständig ist. Wir charakterisierten es als Pikrat vom Schmelzp. 168°. Auch das Phtalid krystallisiert schön und schmilzt bei 105°.

Mit Glyoxal kondensiert sich das Äthyl-methyl-propionylpyrrol zum schön krystallisierenden Äthan von folgender Formulierung:



das durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung gekennzeichnet wurde. Dieses Äthan ist beständiger als die bisher isolierten, hier gelang die Dehydrierung schon mit Hilfe von

Digitized by Google

Eisenchlorid und es wurde das Äthylen in intensiv gelb gefärbten Nadeln erhalten. Diese Reaktion steht in Analogie zu dem Verhalten des mit Beller[1]) erhaltenen Tetra-2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrryläthylens, nur daß hier auch die Rückverwandlung zum Äthan gelang. Irgendwelche spektroskopische Erscheinungen, die an Porphyrin erinnern, wurden nicht beobachtet.

Führt man die Oxydation des eben erwähnten Äthans mit Eisenchlorid in konz. Lösung aus, so bildet sich in quantitativer Ausbeute das schon früher erwähnte Chlorhydrat des Bis-(2-äthyl-3-propionyl-methyl)methens, das mit dem vorhin beschriebenen durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Auch hier tritt also die leichte Sprengung der Äthanbrücke ein, im Gegensatz zum Verhalten des Ätioporphyrins, daß unter diesen Bedingungen vollständig stabil ist.

Die totale Reduktion des Äthylens mit Jodwasserstoff–Eisessig führt zum 2-Äthyl-4-methylpyrrol, das als Pikrat identifiziert wurde. Wir hofften auf das Auftreten von β-Methyl-α,α-diäthylpyrrol; dieses konnte nicht isoliert werden, jedoch spricht das Ergebnis dieses Versuchs nicht gegen die Existenz der Pilotyschen Xanthopyrrolcarbonsäure, da diese ja auch nur in einer Ausbeute von 0,6% aus Blutfarbstoff entsteht und hier diese Reduktion in Anbetracht der relativen Kostbarkeit des Materials nur mit 1 g durchgeführt werden konnte. Die Versuche sollen mit billigeren Äthanen wiederholt werden. Bemerkenswert ist hier immerhin die leichte Spaltung der Kohlenstoffbindungen.

Aus dem 2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol lassen sich mit Hilfe von starker Schwefelsäure die beiden sauerstoffhaltigen Reste abspalten und man erhält das 2-Äthyl-4-methylpyrrol. Identifiziert wurde das Pyrrol durch Pikrat, Azofarbstoff und Phtalid. Sehr bemerkenswert ist die große Unstabilität des Azofarbstoffes, der nach seiner Reaktion und seiner Darstellung der α-Reihe angehört. Schon beim Umkrystallisieren mit NaOH und Säure muß man kalt arbeiten. Sowie Erwärmung eintritt, entsteht Geruch nach 2-Äthyl-4-methylpyrrol. Destilliert man den Azofarbstoff sodaalkalisch mit Wasserdampf, so geht Äthylmethylpyrrol über, das durch

[1]) A. **444**, 238 (1925).

Digitized by Google

das Pikrat erkannt wurde. Diese Unbeständigkeit ist sehr auffallend. Kürzlich hat Blangey[1]) ähnliches bei den Azofarbstoffen des Pikramids beobachtet. Dort sind es die $3NO_2$-Gruppen, die nach diesem Autor auf den Azofarbstoff einen lockernden Einfluß ausüben und bei uns muß der Einfluß dann vom äthylierten Pyrrolkern ausgehen. Gelegentlich sollen analoge Azofarbstoffe auf ihre Stabilitätsverhältnisse untersucht werden. Aus dem 2-Äthyl-4-methylpyrrol wurde weiterhin das Methen hergestellt. Dieses gibt gut krystallisierende Komplexsalze von Kupfer, Kobalt und Eisen, letzteres vom Schmelzpunkt 190°. Nähere Beschreibung in einer späteren Mitteilung.

Versuche.

Darstellung des 2-Äthyl-4-methyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrols mit dem Kupfersalz des Dipropionylmethans.

12 g Acetessigester werden in 145 ccm Eisessig gelöst unter Eiskochsalzkühlung und guter Rührung tropfenweise mit der konz. Lösung von 7,6 g Natriumnitrit versetzt. Nach Entfernen der Kühlung fügt man eine Aufschlemmung von 14 g Dipropionylmethankupfer in 20 ccm Eisessig hinzu, worauf man im Verlauf von einer Stunde 60 g Zinkstaub einträgt. Dabei geht mit der eintretenden Temperaturerhöhung, die jedoch nicht über 70° steigen soll, sämtliches Kupfersalz in Lösung. Nach dem Eintragen des Zinkstaubes wird noch etwa 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und schließlich in kaltes Wasser hineingesaugt. Das Pyrrol scheidet sich in farblosen Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 114° ergeben. Die Ausbeute wird durch öfteres Auskochen des Zinkacetats erhöht.

2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-carbonsäure-pyrrol.

1,6 g des 5-Carbäthoxypyrrols werden mit starkem alkoholischem Kali 8 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden gehalten. Unter Eiskühlung läßt man tropfenweise bis zur kongosauren Reaktion verdünnte Schwefelsäure zufließen, wodurch die Säure als weißer flockiger Niederschlag ausfällt.

[1]) Helv. Chim. Acta. VIII, 782 (1925).

Digitized by Google

Durch Überschuß von Schwefelsäure oder zu rasches Eintragen tritt starkes Verschmieren ein. Nach scharfem Abnutschen wäscht man mit Wasser aus, preßt auf Ton ab und krystallisiert aus Alkohol um. Schmelzp. 180° unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung.

0,1092 g Subst.: 0,2526 g CO_2, 0,0699 g H_2O. — 0,1213 g Subst.: 7,2 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{11}H_{15}NO_3$	Ber. C 63,16	H 7,17	N 6,69
	Gef. „ 63,10	„ 7,16	„ 6,61.

2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-pyrrol.

Die eben beschriebene gut getrocknete Säure wird in einem Schwertkolben zunächst vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung vorüber ist. Sodann geht man mit der Temperatur höher und destilliert das Pyrrol bei 283° über. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit wenig Wasser erhält man das Pyrrol in schönen makroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 90°.

0,1402 g Subst.: 0,3734 g CO_2, 0,1129 g H_2O. — 0,1501 g Subst.: 11,3 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{10}H_{15}NO$	Ber. C 72,73	H 9,09	N 8,48
	Gef. „ 72,66	„ 9,01	„ 8,37.

Bis-(2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-pyrrol)-methan.

0,8 g des α-freien Pyrrols werden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 1,7 ccm Formaldehyd versetzt. Nach Zugabe von 1—2 Tropfen konz. HCl und kurzem Aufkochen scheidet sich in der Lösung nach etwas Reiben mit dem Glasstab ein Krystallbrei des Methans ab. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Methan krystallisiert aus diesem in schönen Nadeln aus.

Durch Verwendung von HNO_3 statt HCl wird die Ausbeute an Methan wesentlich erhöht.

0,1120 g Subst.: 0,3021 g CO_2, 0,0872 g H_2O. — 0,1002 g Subst.: 7,3 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{21}H_{30}N_2O_2$	Ber. C 73,68	H 8,77	N 8,18
	Gef. „ 73,58	„ 8,71	„ 8,14.

Digitized by Google

Bis-(2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-pyrrol)-methen Chlorhydrat.

0,6 g des Dipyrrylmethans werden in Alkohol gelöst mit einer wäßrigen Lösung von $FeCl_3$ einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten bilden sich in der Lösung leuchtend rote Nadeln des Methenchlorhydrats. Aus Alkohol Schmelzpunkt 183°.

Den gleichen Körper erhält man durch ein paarmaliges Aufkochen von in Alkohol gelöstem, α-freiem Pyrrol mit Ameisensäure und konz. Salzsäure. Er scheidet sich daselbst nach einigem Stehen ab.

0,1023 g Subst.: 0,2576 g CO_2, 0,0715 g H_2O. — 0,1410 g Subst.: 9,2 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{21}H_{29}N_2O_2Cl$	Ber. C 67,02	H 7,71	N 7,44
	Gef. „ 67,13	„ 7,64	„ 7,29.

Methen des 2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrols.

Wird das eben beschriebene Methenchlorhydrat in absolutem Alkohol gelöst mit 2—3 Tropfen Ammoniak versetzt, so bilden sich sofort unter Gelbfärbung der Lösung in fast quantitativer Menge die gelben Nadeln des freien Methens vom Schmelzpunkt 167°.

4,944 mg Subst.: 0,379 ccm N (20°, 722 mm),

$C_{21}H_{28}N_2O_2$ Ber. N 8,33 Gef. N 8,42.

Kupfersalz. Etwas Methen wird in absolutem Alkohol gelöst. Dazu gibt man wenig wäßrige konz. Kupferacetatlösung und einen Tropfen NH_3. Nach Aufkochen scheiden sich beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab metallisch glänzende grüne Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzp. 220° ergeben.

5,091 mg Subst.: 0,394 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{42}H_{56}N_4O_4Cu$ Ber. N 8,57 Gef. N 8,63.

In gleicher Weise erhält man mit Kobaltnitrat das *Kobaltsalz* des Methens. Dieses krystallisiert in dunkelgrün schillernden großen Blättchen. Schmelzp. 247°. Aufstrich und Lösung sind rot und zeigen Fluorescenz.

5,418 mg Subst.: 0,379 ccm N (19°, 712 mm).

$C_{42}H_{56}N_4O_4Co$ Ber. N 7,58 Gef. N 7,66.

Das *Zinksalz* wird mit Zinkacetat erhalten. Es krystallisiert in feinen langen verfilzten orangegelben Nadeln und ist im Alkohol wesentlich schwerer löslich als das Kupfer- und Kobaltsalz. Trotzdem kommt es beim Umkrystallisieren erst nach längerem Stehen aus Alkohol heraus.

Digitized by Google

4,921 mg Subst.: 0,825 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{42}H_{56}N_4O_4Zn$ Ber. N 7,51 Gef. N 7,88.

Das *Cadmiumsalz* wird wie oben mit Cadmiumsulfat erhalten, jedoch muß hier nur mit Spuren von Ammoniak gearbeitet werden, da sonst das freie Methen erhalten wird und sich das Salz nicht bildet.

5,027 mg Subst.: 0,313 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{42}H_{56}N_4N_4Cd$ Ber. N 7,07 Gef. N 6,94.

2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrolazobenzolsulfosäure.

Eine ätherische Lösung des Pyrrols wird mit wäßriger salzsaurer Lösung von Diazobenzolsulfosäure fest durchgeschüttelt. Alsbald erstarrt die Masse durch den Azofarbstoff, der abfiltriert, ausgewaschen und mit Natronlauge wieder gelöst wird. Mit Salzsäure erfolgt Umfällung und krystallisiert der Körper in feinen Prismen, welche beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen unter Schwarzfärbung verpuffen. Der Farbstoff ist im Alkohol kaum löslich.

0,1056 g Subst.: 0,2184 g CO_2, 0,0518 g H_2O. — 0,1102 g Subst.: 12,0 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{16}H_{19}O_4N_3S$	Ber. C 55,01	H 5,44	N 12,04
	Gef. „ 55,18	„ 5,49	„ 12,06.

Phtalid des 2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrols.

3 g 2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrol werden mit 2,7 g Phtalsäureanhydrid in 5 ccm Eisessig gelöst, 4 Stunden im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Das durch ein dunkles Öl verunreinigte Phtalid wird abgesaugt, mit Alkohol zwei bis dreimal nachgewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Es wird so in großen gelben Prismen und einer Ausbeute von 88 Proc. erhalten. Schmelzp. 105°.

0,1302 g Subst.: 0,3487 g CO_2, 0,0661 g H_2O. — 4,182 mg Subst.: 0,182 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$	Ber. C 73,22	H 5,76	N 4,74
	Gef. „ 73,07	„ 5,68	„ 4,81.

2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-formylpyrrol.

3,5 g 2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrol werden in absolutem Äther gelöst und mit 4 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. In die Lösung wird unter Eiskochsalzkühlung im langsamen Strom trocknes HCl-Gas eingeleitet. Nach mehreren

Digitized by Google

Stunden fällt das Pyrrol-aldiminchlorid als weiße Krystallmasse aus. Nach Stehenlassen über Nacht unter Luftabschluß wird abfiltriert, mit Äther gut ausgewaschen, um die HCl vollkommen zu entfernen und nun unter guter Kühlung in Eiswasser eingetragen, wodurch restlose Lösung eintritt. Diese wird bis zur Neutralisation mit Natriumcarbonat versetzt und im Wasserbade sodann auf 50° erwärmt, wodurch der Aldehyd in schönen farblosen Nadeln ausfällt. Er wird aus Wasser und wenig Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 140°.

0,1213 g Subst.: 0,3037 g CO_2, 0,0942 g H_2O. — 0,1064 g Subst.: 6,9 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{11}H_{15}NO_2$	Ber. C 68,39	H 7,77	N 7,25
	Gef. „ 68,30	„ 7,69	„ 7,31.

Oxim. 0,8 g des Aldehyds werden in wenig Alkohol in einer wäßrigen Lösung von Hydroxylamin im Wasserbad 8 Stunden erhitzt. Die zähe Masse wird mit Wasser verrieben, wodurch nach einigen Stunden Erstarren eintritt. Der amorphe Körper wird durch 2—3 maliges Umkrystallisieren in farblosen Prismen erhalten. Schmelzp. 212°.

0,1098 g Subst.: 0,2557 g CO_2, 0,0766 g H_2O. — 0,1200 g Subst.: 14,3 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O_2$	Ber. C 63,46	H 7,87	N 13,46
	Gef. „ 63,53	„ 7,80	„ 13,48.

Tetra (2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-pyrryl)-äthan.

0,2 g α-freies Pyrrol werden mit 0,8 g Glyoxal und 1 ccm Alkohol bis zur Lösung erhitzt. In die noch heiße Lösung gibt man einen Tropfen konz. HCl oder HNO_3 und kocht nun einige Male auf. Nach etwa 12—14 stündigem Stehen scheiden sich an der Glaswand grobe farblose durchscheinende Krystalle des Tetrapyrryläthans ab, die jedoch nach dem Absaugen Krystallalkohol abgeben und alsbald in ein weißes Pulver zerfallen. Es wird aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 249°.

0,1281 g Subst.: 0,3466 g CO_2, 0,0981 g H_2O. — 0,1225 g Subst.: 9,1 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{42}H_{58}O_4N_4$	Ber. C 73,90	H 8,50	N 8,21
	Gef. „ 73,82	„ 8,57	„ 8,31.

Wird die Kondensation mit Eisessig und 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure ausgeführt, so färbt sich die Lösung intensiv rot und weist im Spektroskop zwei Streifen, 526—504 und 487,7—468,4 auf.

Digitized by Google

Tetra-(2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-pyrryl)-äthylen.

0,5 g des Tetrapyrryläthans werden in absolutem Alkohol mit sehr verdünnter alkoholischer $FeCl_3$-Lösung versetzt und 2 Minuten auf 40° im Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei etwas rot. Nach kurzem Stehen und Abkühlen scheiden sich Krystalle ab, die abgesaugt und gut ausgewaschen werden. Bei längerem Stehen der Lösung tritt teilweise Verschmierung unter Rotfärbung ein. Aus Alkohol erscheint der Körper in gelben radial angeordneten Nadeln, der die alkoholische Lösung intensiv gelb mit schwacher Fluorescenz färbt. Schmelzp. 209°.

Wird dagegen mit konz. $FeCl_3$-Lösung gearbeitet, so tritt bereits beim ersten Tropfen intensiv blutrote Färbung auf, es tritt Sprengung der Äthenbindung ein und bildet sich in quantitativer Ausbeute das Chlorhydrat des Bis-(2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrol)-methens, das mit dem bereits früher hergestellten im Schmelzpunkt keine Depression ergab.

0,01321 g Subst: 0,3584 g CO_2, 0,0922 g H_2O. — 0,1011 g Subst.: 7,2 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{42}H_{56}O_4N_4$	Ber. C 74,12	H 7,86	N 7,86
	Gef. „ 74,07	„ 7,81	„ 8,0 .

Reduktion zum Äthan.

0,3 g Tetra-(2-äthyl-3-propionyl-4-methylpyrryl)-äthylen werden in 8 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge 2-proc. Natriumamalgam bei 35° unter öfterem Schütteln etwa 6 Stunden behandelt. Es wird vom Quecksilber abfiltriert bis zum Neutralisationspunkt, mit verd. Essigsäure versetzt und vom Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation bei 60° abgedampft. Beim Erkalten ist die Lösung von Krystallen durchsetzt, die sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in ihrer Krystallform und ihrem Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als mit dem Tetra-(2-äthyl-3-propionyl-4-methylpyrryl)-äthan identisch erweisen.

1 g des Tetrapyrryl-äthylens wird mit Jodwasserstoff–Eisessig 1 Stunde im Sieden gehalten. Das in großer Menge ausgeschiedene Jod wird durch Phosphoniumjodid entfernt, die Lösung sodann mit fester Sodaunterkühlung alkalisch gemacht

Digitized by Google

und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat, das durch das übergegangene Öl milchig getrübt erscheint, wird ausgeäthert und der ätherische Auszug nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum mit 10-proc. ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Das nach Abkühlen und kurzem Reiben auskrystallisierte *Pikrat* erwies sich nach dem Umkrystallisieren mit dem des *2-Äthyl-4-methylpyrrols* identisch. Bei diesem Versuch wurde nur etwa $^1/_5$ der Theorie an Pikrat und somit an 2-Äthyl-4-methylpyrrol gewonnen, da der größte Teil des Körpers als schwarze zähe Schmiere im Kolben zurückblieb. Diese gab nach der beschriebenen erschöpfenden Wasserdampfdestillation im Alkohol gelöst kaum mehr eine Spur von Ehrlichs Reaktion.

Derselbe Reduktionsprozeß wurde mit dem gleichen Erfolg auf das Tetrapyrryläthan übertragen. Auch hier erhält man neben der eben erwähnten Schmiere das als Pikrat identifizierte 2-Äthyl-4-methylpyrrol.

2-Äthyl-3-propyl-4-methylpyrrol.

5,8 g 2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol werden mit 2,5 g Hydrazinhydrat und 70 ccm Alkohol, in dem 5 g Natrium gelöst sind, 12 Stunden im Druckrohr auf 145° erhitzt. Das Reaktionsgemisch unterwirft man der Wasserdampfdestillation. Das Destillat wird ausgeäthert und im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Pyrrol geht bei 12 mm und 82° als schweres Öl von goldgelber Farbe über, das jedoch an der Luft äußerst unbeständig ist und alsbald verharzt.

0,1510 g Subst.: 0,4390 g CO_2, 0,1523 g H_2O. — 0,1201 g Subst.: 10,2 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{10}H_{17}N$	Ber. C 79,47	H 11,26	N 9,27
	Gef. „ 79,32	„ 11,29	„ 9,38.

Das Pyrrol gibt in etwas Äther gelöst mit 10-proc. ätherischer Pikrinsäurelösung ein Pikrat, das in Alkohol schwer löslich ist und aus diesem in langen Nadeln vom Schmelzp. 168° krystallisiert.

3,454 mg Subst.: 0,456 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{16}H_{20}O_7N_4$ Ber. N 14,74 Gef. N 14,64.

Digitized by Google

2-Äthyl-4-methylpyrrol.

Die Verseifung der Estergruppe, sowie die Abspaltung von Kohlendioxyd und des Propionylrestes werden in einer Reaktion mit Schwefelsäure durchgeführt. 3,4 g 2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol erhitzt man mit der Mischung von 3 Tln. Wasser und 8 Tln. konz. Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade. Dann wird mit fester Soda unter starker Kühlung und gutem Rühren alkalisch gemacht und hierauf das Pyrrol mit Wasserdampf übergetrieben, was hier im Gegensatz zum 2,4-Dimethylpyrrol, wo die Destillation nur kurze Zeit beansprucht, etwa 2 Stunden währt. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgedunstet. Das Pyrrol geht bei der Destillation bei 40 mm Druck und 93° als dickes farbloses im Geruch stark an 2,4-Dimethylpyrrol erinnerndes Öl über. An Licht und Luft tritt rasch Verharzen unter Rotfärbung ein.

0,1120 g Subst.: 0,3169 g CO_2, 0,1004 g H_2O. — 0,1095 g Subst.: 12,3 ccm N (17°, 728 mm).

$C_7H_{11}N$	Ber. C 77,07	H 10,09	N 12,84
	Gef. „ 77,19	„ 10,03	„ 12,67.

Pikrat. Das 2-Äthyl-4-methylpyrrol gibt in Äther gelöst mit 10-proc. wäßrig ätherischer Pikrinsäurelösung ein Pikrat, das in Alkohol leicht löslich ist, aus diesem jedoch bei Anwendung entsprechender Menge umkrystallisiert werden kann. Es fällt dabei in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 86° aus.

0,1372 g Subst.: 0,2315 g CO_2, 0,0515 g H_2O. — 0,1001 g Subst.: 14,65 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{13}H_{14}N_4O_7$	Ber. C 46,15	H 4,14	N 16,57
	Gef. „ 46,03	„ 4,20	„ 16,49.

2-Äthyl-4-Methyl-pyrrolazobenzolsulfosäure.

Das 2-Äthyl-4-methyl-pyrrol wird im überschüssigen Äther gelöst und mit wäßriger salzsaurer Lösung von Diazobenzolsulfosäure versetzt. Nach festem Durchschütteln scheidet sich ein dicker Brei des entstandenen Azofarbstoffes ab. Nach Filtrieren und gutem Auswaschen mit Äther kann er aus Alkohol bei 60° umkrystallisiert werden. Der Versuch, ihn mit Natronlauge zu lösen und mit Säure umzufällen, gelang nur teilweise, da Verschmieren des Azofarbstoffes durch Alkali eintritt, und zwar entsteht bei der Behandlung mit Alkali das 2-Äthyl-4-methylpyrrol zurück, denn beim Durchleiten von Wasserdampf durch die alkalische Lösung destilliert

Digitized by Google

das freie Pyrrol über, welches durch sein Pikrat identifiziert wurde. Diese Zersetzung tritt zum Teil schon durch bloßes Erhitzen und Kochen mit Wasser ein. Es wurde daraufhin der Azofarbstoff des 2,4-Dimethylpyrrols derselben Reaktion unterworfen, es trat dabei jedoch keine Spaltung im obigen Sinne ein.

0,1413 g Subst.: 0,2751 g CO_2, 0,0637 g H_2O. — 0,1027 g Subst.: 13,7 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_2S$	Ber. C 53,24	H 5,12	N 14,67
	Gef. „ 53,11	„ 5,05	„ 14,77.

Methen des 2-Äthyl-4-methylpyrrols.

Das Pyrrol wird in wenig Alkohol mit Ameisensäure und etwas Überchlorsäure einige Male aufgekocht. Aus der Lösung, die sich dabei dunkelrot färbt, scheiden sich beim Erkalten lange leuchtend rote Nadeln von Perchlorat des Methens aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Bei 240° tritt Verpuffen ein.

4,015 mg Subst.: 8,058 mg CO_2, 2,321 mg H_2O. — 5,280 mg Subst.: 0,406 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{15}H_{21}O_4N_2Cl$	Ber. C 54,88	H 6,40	N 8,54
	Gef. „ 54,75	„ 6,47	„ 8,69.

Kupfersalz. 0,2 g des eben beschriebenen Methens werden im Alkohol in der Hitze gelöst und hierzu eine ebenfalls heiße Lösung von Kupferacetat im Wasser gegeben. Nach kurzem Aufkochen bilden sich hier ohne Zutun von Ammoniak die Krystalle des Kupfersalzes, die aus Alkohol umkrystallisiert metallisch glänzende grüne Blättchen ergeben.

4,213 mg Subst.: 0,340 ccm N (17°, 712 mm).

$C_{30}H_{40}N_4Cu$ Ber. N 9,03 Gef. N 8,90.

Kobaltsalz. Zu einer heißen Lösung des Methen-perchlorats gibt man eine ebenfalls heiße Lösung von Kobaltnitrat im Wasser und versetzt mit einem Tropfen Ammoniak. Nach kurzer Zeit scheiden sich metallisch glänzende grüne Blättchen des Kobaltsalzes aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden.

5,102 mg Subst.: 0,426 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{30}H_{40}N_4Co$ Ber. N 9,12 Gef. N 9,26.

Eisensalz Schmelzp. 190°.

0,1007 g Subst.: 0,2581 g CO_2, 0,0682 g H_2O. — 2,282 mg Subst.: 0,2205 ccm N (16°, 731 mm).

$C_{30}H_{40}N_4Fe$	Ber. C 70,31	H 7,81	N 10,94
	Gef. „ 69,93	„ 7,58	„ 10,98.

Digitized by Google

2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-β-methylmalonester.

1,2 g 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol werden in wenig Alkohol gelöst, mit 2,5 ccm Methoxymethylmalonester und demselben Volumen konz. HCl 3 Stunden am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Eiswasser scheidet sich zunächst ein schweres Öl ab, das nach einigem Stehen und Umrühren krystallinisch erstarrt. Sollte das Erstarren nicht eintreten, so wird das Öl auf Ton gegossen, wodurch bereits nach wenigen Minuten Krystallisation erfolgt. Das Kondensationsprodukt wird aus Alkohol und wenig Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 78°.

0,1045 g Subst.: 0,2346 g CO_2, 0,0708 g H_2O. — 0,1020 g Subst.: 4,1 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{18}H_{27}O_6N$	Ber. C 61,19	H 7,65	N 3,96
	Gef. „ 61,24	„ 7,58	„ 3,73.

2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-β-methylmalonsäure.

1,2 g des Kondensationsproduktes (wie oben beschrieben) werden unter Rückflußkühlung in 0,2 g Natronlauge und 15 ccm Wasser und demselben Volumen Alkohol auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe mit Wasser versetzt keine Fällung mehr gibt. Sodann wird der Alkohol abdestilliert und unter guter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Malonsäurederivat scheidet sich in radial angeordneten Prismen ab, die sofort abgesaugt und von der Schwefelsäure gut gereinigt werden müssen. Der Körper wird aus wenig Alkohol und viel Wasser umkrystallisiert und schmilzt bei 162° unter Kohlendioxydentwicklung.

0,1320 g Subst.: 0,2728 g CO_2, 0,0758 g H_2O. — 0,1411 g Subst.: 5,9 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{14}H_{19}O_6N$	Ber. C 56,56	H 6,40	N 4,71
	Gef. „ 56,38	„ 6,42	„ 4,64.

2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure.

In einer Saugröhre wird unter vermindertem Druck 1 g 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-β-methylmalonsäure im Ölbade zum Schmelzen erhitzt. Es tritt dabei starke Kohlendioxydentwicklung ein. Nach ihrer Beendigung erstarrt der Röhreninhalt beim Erkalten krystallinisch und wird nach ein-

Digitized by Google

maligem Umkrystallisieren aus Alkohol–Wasser in farblosen gefiederten Krystallen erhalten. Schmelzp. 138°. Es stimmt das Produkt somit mit dem auf anderem Wege gewonnenen überein. Ausbeute fast quantitativ.

3,782 mg Subst.: 8,537 mg CO_2, 2,548 mg H_2O. — 5,023 mg Subst.: 0,253 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{12}H_{19}O_4N$	Ber. C 61,66	H 7,51	N 5,58
	Gef. „ 61,58	„ 7,54	„ 5,57.

2-Äthyl-4-methyl-5-propionsäure (Xanthopyrrolcarbonsäure).

0,8 g der α-carbäthoxylierten Xanthopyrrolcarbonsäure werden mit mehr als der berechneten Menge NaOH in nur wenig Wasser auf freier Flamme verseift. Hierauf kühlt man mit Eis–Kochsalz stark ab und versetzt tropfenweise bis zur schwach kongosauren Reaktion mit sehr verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich unter schwacher Rotfärbung der Lösung die Krystalle der α-Carbonsäure, aber auch durch teilweise Abspaltung von Kohlendioxyd bereits die der freien Xanthopyrrolcarbonsäure abscheiden. Die α-ständige Carboxylgruppe ist so schwach an das Pyrrolkohlenstoffatom gebunden, daß schon beim Umkrystallisieren des abgesaugten Niederschlages aus Wasser totale Kohlendioxydabspaltung eintritt und die Xanthopyrrolcarbonsäure resultiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde die Säure in farblosen Prismen vom Schmelzp. 126° erhalten. Zweckmäßiger ist es, zum Ansäuern Essigsäure zu verwenden, da dann keine Rotfärbung und nur schwache Kohlensäureentwicklung auftritt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Ausäthern der anfallenden Mutterlaugen beträgt die Ausbeute bis 90 Proc. an Xanthopyrrolcarbonsäure.

3,872 mg Subst.: 9,420 mg CO_2, 2,830 mg H_2O. — 4,853 mg Subst.: 0,334 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$	Ber. C 66,29	H 8,28	N 7,72
	Gef. „ 66,37	„ 8,18	„ 7,68.

Pikrat der Xanthopyrrolcarbonsäure.

Wenig reine Xanthopyrrolcarbonsäure wird in Äther gelöst. Hierzu gibt man 10-proc. ätherische Pikrinsäurelösung und kühlt mit Eis ab. Nach Reiben mit dem Glasstab krystallisiert das Pikrat aus der Lösung aus. Dieses wird aus Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert und

Digitized by Google

zwar darf nicht höher als auf 50—60° erhitzt werden, da sonst Zersetzung eintritt. Das Pikrat wird mit Äther ausgewaschen und zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 143°. In Alkohol gelöst, tritt bereits in der Kälte intensive Ehrlichsche Reaktion auf.

4,931 mg Subst.: 8,445 mg CO_2, 1,948 mg H_2O. — 5,462 mg Subst.: 0,663 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{16}H_{16}O_9N_4$	Ber. C 46,83	H 4,39	N 13,66
	Gef. „ 46,72	„ 4,42	„ 13,60.

Phtalid der Xanthopyrrolcarbonsäure.

1 g Xanthopyrrolcarbonsäure wird mit 0,82 g Phtalsäureanhydrid in 2 ccm Eisessig 4 Stunden auf 180° erhitzt. Es bildet sich dabei ein dunkelbraunes Öl, das beim Erkalten von den nadelförmigen Krystallen des Phtalids durchsetzt wird. Nach dem Absaugen und mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol wird aus letzterem umkrystallisiert und man erhält in sehr guter Ausbeute das in großen gelben prismatischen Nadeln krystallisierende Phtalid der Xanthopyrrolcarbonsäure vom Schmelzp. 133°.

0,1002 g Subst.: 0,2549 g CO_2, 0,0499 g H_2O. — 0,1123 g Subst.: 4 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{13}H_{17}O_4N$	Ber. C 69,45	H 5,47	N 4,50
	Gef. „ 69,29	„ 5,58	„ 4,41.

Hydrierung der 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure mittels Aluminiumamalgam.

Die nach dem Umkrystallisieren mit Tierkohle und Alkohol erhaltene Acrylsäure wird in mit Wasser durchgeschütteltem Äther mit Aluminiumamalgam 2 Tage unter öfterem Schütteln hydriert. Nun wird mit Wasser ausgeschüttelt, die beiden Schichten getrennt, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf im Vakuum abgedampft. Alsdann scheiden sich nach kurzer Zeit in sehr guter Ausbeute die Krystalle von 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren bereits den Schmelzpunkt von 138° zeigten. Diese Methode hat gegenüber von der mit Natriumamalgam den Vorzug, daß hier die 5-Carbäthoxygruppe nicht verseift werden kann, was eine Erhöhung der Ausbeute um 25 Proc. ergibt. Das Hydrierungsprodukt wurde auf bekannte Weise weiter zur Xanthopyrrolcarbonsäure verarbeitet.

Digitized by Google

Über die Hydride der Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Chrom;

von *Theodor Weichselfelder.*

(Mitbearbeitet *von Bruno Thiede.*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 21. Dezember 1925.)

Unsere Kenntnisse von den Metallhydriden waren seither ziemlich gering. Das zuerst bekannt gewordene Metallhydrid dürfte wohl der von Wurtz[1]) dargestellte und analysierte Kupferwasserstoff sein, ein Stoff von so merkwürdiger Art, daß seine Existenz lange Zeit, allerdings mit Unrecht, bezweifelt und von Berthelot[2]) heftig bestritten wurde. 1861 entdeckten Wanklyn und Carius[3]) das Eisenhydrid FeH_2, ohne es jedoch analysieren zu können. Von Glaser[4]) wurden 1903 zwei Kobalthydride beschrieben, die durch Reduktion von Kobaltoxyd bei bestimmten Temperaturen erhalten wurden, deren Existenz jedoch wegen Fehlens der Wasserstoffbestimmung nicht als einwandfrei festgestellt gelten kann. Am häufigsten und besten untersucht worden ist der von Graham[5]) im Jahre 1867 entdeckte Palladiumwasserstoff, dessen Natur als chemische Verbindung jedoch seit der gründlichen Arbeit Hoitsemas[6]) ziemlich allgemein als widerlegt galt. Angenommen wurde die Existenz von Hydriden ferner schon vor 15 Jahren beim Nickel durch Sabatier[7]), aber erst vor kurzem ist es Schlenk und Weichselfelder[8]) gelungen, ein Nickelhydrid darzustellen und zu analysieren. Die Versuche der eben genannten Autoren, ebenso die von Wanklyn und Carius sind inzwischen von Réné Reich[9]), der sich, ohne daß ein Eisenhydrid dargestellt oder analysiert worden wäre, für die Wanklynsche Verbindung ausspricht, wiederholt worden.

[1]) C. r. 18, 702 (1844).
[2]) C. r. 89, 1005, 1097 (1879); A. ch. 14, 203 (1898).
[3]) A. 120, 74 (1861). [4]) Z. a. Ch. 36, 20 (1903).
[5]) Phil. Mag. 32, 401 (1867); Ann. Suppl. V, S. 1; VI, S. 284 (1867, 1868).
[6]) Ph. Ch. 17, 1—42 (1895). [7]) B. 44, 1984 (1911).
[8]) B. 56, 2230 (1923). [9]) C. r. 177, 1439 (1923).

Digitized by Google

Besonders wichtig erscheint in diesem Zusammenhang Clemens Winklers[1]) Entdeckung des Cer- und Lanthanwasserstoffs aus dem Jahre 1891. Diese Hydride, welche sich unter bedeutender Wärmeentwicklung aus den Elementen bilden, wurden weiterhin von Muthmann[2]) und seinen Mitarbeitern untersucht und ihre Zusammensetzung zu CeH_3 und LaH_3 gefunden. Die thermische Zersetzung dieser Hydride verläuft nach den genannten Autoren nicht völlig reversibel, und nach den neuesten eingehenden Untersuchungen von Sieverts[3]) zeigen sie bei 800° und darüber ein Verhalten gleich dem des Palladiumwasserstoffs, woraus von Sieverts auf eine weitgehende Analogie dieser Verbindungen geschlossen und, was hier sehr wichtig ist, die Winkler-Muthmannsche Auffassung dieser Stoffe als chemische Verbindungen abgelehnt wird.

Auch die Absorption des Wasserstoffgases durch metallisches Chrom ist von verschiedenen Forschern bemerkt worden, so von Carveth und Curry[4]), Hüttig[5]) und Gruber.[6]) Carveth und Curry fanden, daß bei der Elektrolyse einer wäßrigen Chromsalzlösung Chrom abgeschieden wurde, das das 250fache Volumen Wasserstoff enthielt. Hüttig bekam durch Erhitzen elektrolytisch mit Wasserstoff gesättigten Chroms eine Wasserstoffmenge, entsprechend etwa der Formel Cr_4H. Gruber beobachtete, daß kompakte große Stücke elektrolytisch abgeschiedenen Chroms so viel Wasserstoff enthielten, daß sie sich in einer Flamme entzünden ließen, worauf der Wasserstoff von selbst abbrannte.

Mit der Art der Bindung des Wasserstoffs in Metallen wie Nickel, Kobalt, Eisen und ähnlichen, sowie mit dem Zustand des Wasserstoffs in denselben beschäftigt sich eine vor kurzem erschienene Arbeit von Otto Schmidt[7]), worin diese Frage außer einer experimentellen Bearbeitung auch einer eingehenden Beleuchtung vom Standpunkt der modernen Theorie des Atoms und Moleküls unterzogen worden ist, was hier ebenfalls erwähnt werden muß.

Vorliegende Untersuchung, deren Aufgabe die Fortführung der Arbeit von Schlenk und Weichselfelder[8]) war, bringt zu-

[1]) B. **24**, 873ff. (1891).
[2]) A. **325**, 261ff. (1902).
[3]) Z. a. Ch. **131**, 65 (1923).
[4]) Journ. phys. Chem. **9**, 353—380 (1905).
[5]) Z. a. Ch. **144**, 341 (1925).
[6]) Z. El. Ch. **30**, 396 (1924).
[7]) Ph. Ch. **118**, 193ff. (1925).
[8]) A. a. O.

Digitized by Google

nächst eine Bestätigung der Zusammensetzung des Nickelhydrids NiH_2 durch unmittelbare Zersetzung desselben in der Reaktionslösung ohne vorheriges Trocknen der Substanz.

Weiter sind sodann, das *Kobalthydrid* CoH_2, die *Eisenhydride* FeH_2 und FeH_6, sowie das *Chromhydrid* CrH_3 dargestellt und analysiert worden, ferner wurde die Bildung eines Hydrids beim *Wolfram* festgestellt.

Über das Nickelhydrid NiH_2.

Nach Schlenk und Weichselfelders[1]) Beobachtungen absorbiert fein gepulvertes, wasserfreies Nickelchlorid, suspendiert in ätherischer Phenylmagnesiumbromidlösung und mit trockenem, reinem Wasserstoffgas geschüttelt, pro Atom Nickel genau 4 Atome Wasserstoff. Dabei färbt sich die ätherische Lösung schwarzbraun, und es scheidet sich ein schwarzer pulveriger Niederschlag aus. Gießt man die Ätherlösung von letzterem ab und verdrängt den Ätherdampf aus dem Gefäß durch Wasserstoff, so kann man bei der Zersetzung des schwarzen Niederschlages durch Alkohol oder Wasser die Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs beobachten. Nimmt man die Zersetzung mit verdünnter Salzsäure vor, so erhält man pro Atom Nickel 4 Atome gasförmigen Wasserstoff. Nickelmetall würde mit Salzsäure, indem es in Nickelchlorid übergeht, 2 Atome Wasserstoff entwickeln. Es sind somit in dem schwarzen Niederschlag mit 1 Atom Nickel 2 Wasserstoffatome verbunden gewesen. Die Autoren erklärten damals die Reaktion auf folgende Weise: Es wird zunächst Diphenylnickel gebildet nach der Gleichung:

(1) $$NiCl_2 + 2C_6H_5MgBr = Ni(C_6H_5)_2 + MgBr_2 + MgCl_2,$$

und dieses Nickeldiphenyl reagiert mit 2 Molekülen Wasserstoff entweder nach Gleichung

(2) $$Ni(C_6H_5)_2 + 2H_2 = 2C_6H_6 + NiH_2$$

oder nach Gleichung

(3) $$Ni(C_6H_5)_2 + 2H_2 = C_{12}H_{10} + NiH_4,$$

und dieses NiH_4 zersetzt sich beim Trocknen nach Gleichung

(4) $$NiH_4 = NiH_2 + H_2,$$

so daß nur das Nickelhydrid NiH_2 zur Analyse gelangt.

---

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Um diese Frage zu entscheiden, wurde versucht, reines Diphenylnickel aus Nickelchlorid und ätherischer Phenylmagnesiumbromidlösung unter Stickstoffgas darzustellen. Dieses Diphenylnickel sollte dann hinsichtlich seines eventuellen Verhaltens gegen Wasserstoffgas sowie bezüglich seines Zerfalls in Nickel und Diphenyl studiert werden.

Zur Darstellung des Nickeldiphenyls wurden Menge und Konzentration des Phenylmagnesiumbromids in Äther, sowie die Reaktionsdauer mannigfach variiert. Aber es ist nicht gelungen, mehr als höchstens ganz kleine Mengen Nickelphenyl, verunreinigt durch viel andere Substanz, darzustellen.

Bei der Reaktion färbt sich die ätherische Lösung schwarzbraun, um so stärker, je konzentrierter das Phenylmagnesiumbromid ist. Es scheidet sich ein schwarzes Pulver aus, von oft sehr stark pyrophorer Natur, das an der Luft, bisweilen helle Funken sprühend, verbrennt, dabei einen weißen, nach Biphenyl und anderen Produkten riechenden Rauch entwickelnd. Auch in ätherischer Suspension absorbiert die Substanz lebhaft Sauerstoffgas. Läßt man sie in trocknem Zustand langsam mit Luft reagieren, so daß sie sich nur gelinde erwärmt, so erhält man ein Sublimat von weißem Krystallblättchen, eine nicht ganz einheitliche Substanz vom Schmelzpunkt etwa 60°.

Die Zusammensetzung des schwarzen Niederschlages war etwa folgende:

1 Grammatom Nickel war zumeist enthalten in ungefähr 134 g Substanz, daneben enthielt dieselbe noch Halogen, wenig Magnesium und einen organischen Bestandteil anscheinend mit dem Nickel verbunden. Die Hauptmenge des Nickels dürfte jedoch in metallischem Zustand vorgelegen haben. Die Substanz ist im Rohr mit Kupferoxyd und Bleichromat nur sehr schwer und unvollkommen verbrennlich. In verdünnter Salzsäure löst sie sich nicht vollständig, in verdünnter Salpetersäure nur beim Erwärmen, unter Abscheidung eines organischen Bestandteiles, der wiederum in Alkohol und Benzol nicht ganz löslich ist und jedenfalls keine einheitliche Substanz darstellt.

Nachdem zahlreiche Versuche keinen zufriedenstellenden Erfolg gebracht hatten, wurde die Darstellung des Nickelphenyls einstweilen zurückgestellt. Zur Beantwortung der oben gestellten Frage kann nur im allgemeinen gesagt werden, daß der geringe Diphenylgehalt, den jede C_6H_5MgBr-Lösung aufweist, durch die Reaktion mit Nickelchlorid unter Stickstoff sichtlich

Digitized by Google

vermehrt wird, daß eine solche Vermehrung bei der Reaktion mit Wasserstoff dagegen nicht zu beobachten ist.

Nun lag aber noch eine andere Möglichkeit vor, zu entscheiden, ob sich bei der Reaktion nach Gleichung (3) intermediär ein Nickeltetrahydrid bildet oder nicht. Wenn es nämlich gelang, die Analyse des Hydrids so auszuführen, daß eine vorherige Zersetzung desselben, entsprechend Gleichung (4), nach Möglichkeit ausgeschlossen war, so mußte sich damit diese Frage beantworten lassen. Es erschien deshalb erforderlich, die Bedingungen, unter welchen sich das Nickelhydrid bildet, bis zur Zersetzung desselben beizubehalten, somit das bei der bisherigen Untersuchungsmethode notwenige Abgießen der ätherischen Lösung und das Trocknen des Hydrids im Wasserstoffstrom zu vermeiden, also dasselbe direkt in der Reaktionsflüssigkeit zu zersetzen.

Das Wasserstoffgas, das auf diese Weise erhalten wird, enthält nun aber nach dem Verlassen des Reaktionsgefäßes Ätherdampf beigemischt in einem Verhältnis, das dem Partialdruck des Äthers bei der Versuchstemperatur entspricht. Damit dieses Verhältnis während der Analyse dasselbe bleibt, ist es nötig, die Temperatur der ätherischen Flüssigkeit bei der Zersetzung völlig konstant zu halten. Der Wasserstoffanteil in dem erhaltenen Gasgemisch läßt sich alsdann mit Hilfe einer mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Absorptionspipette leicht bestimmen.

Zur Zersetzung des Nickelhydrids ist es nun aber nötig, ein gewisses Volumen (praktisch 20 ccm) verdünnter Salzsäure in das Reaktionsgefäß zu bringen. Das erhaltene Gasgemisch wird infolgedessen um 20 ccm zu groß gefunden.

Ist das Volumen des erhaltenen Gasgemisches . . . . . A,
Das Volumen des Wasserstoffanteils darin . . . . . B,
so enthält das Volumen . . . . . $A - 20$
die gesuchte, aus dem Nickelhydrid erhaltene Wasserstoffmenge X,
und es verhält sich:

$$A : B = (A - 20) : X,$$

woraus

$$X = \frac{B \cdot (A - 20)}{A}.$$

Daß diese Methode praktisch brauchbare Werte zu liefern imstande ist, wurde dadurch erwiesen, daß Aluminiumdraht unter Äther mit verdünnter Salzsäure gelöst und das entwickelte Wasserstoffgas bestimmt wurde. Die Resultate waren völlig befriedigend.

Die Anwendung dieser Analysenmethode auf den Fall des Nickelhydrids ergab nun aber dieselbe Wasserstoffmenge, welche früher mit dem getrockneten Präparat erhalten worden war,

Digitized by Google

womit also die Bildung bzw. Existenz eines Nickeltetrahydrids unter den Bedingungen der vorliegenden Versuche als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden muß. Folgender Versuch zeigt dies:

0,1766 g $NiCl_2$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 22 Std. 59,7 ccm H_2 (20,1°, 765,5 mm).

Die Zersetzung mit 15 ccm verdünnter Salzsäure unter der Reaktionslösung ergab:

Gesamtgas . . 130,8 ccm, darin 69,4 ccm Wasserstoff,
in 130,8 − 15 = 115,8 „ somit 61,4 ccm H_2 (19,4°, 765 mm).

Berechnung für 0,1296 g $NiCl_2$ (1 Millimol):

Zersetzung 42,3 ccm H_2 (0°, 760 mm)
„ 3,80 mg H = 94% d. Th. für 4 At. H.

Die Hälfte des entwickelten Wasserstoffs 1,90 mg, also 2 Atome waren somit im Nickelhydrid an 1 Atom Nickel gebunden.

Wir dürfen wohl aus den angestellten Versuchen entnehmen, daß das intermediär vielleicht entstehende Diphenylnickel jedenfalls sehr unbeständig ist, d. h. für sich allein schon leicht in Nickel und Diphenyl zerfällt, und daß es durch Wasserstoffgas sofort in 2 Moleküle C_6H_6 und NiH_2 zerlegt wird.

Wendet man zur Darstellung des Nickelwasserstoffs *Amylmagnesiumchlorid* statt Phenylmagnesiumbromid an, so ist der Verlauf der Reaktion ganz ähnlich, nur ist die Lösung weniger gefärbt, und die Wasserstoffabsorption geht nur etwa einhalbmal so schnell vor sich.

In Toluol statt Äther und mit C_6H_5MgBr erzielt man eine dunklere Lösung, die Wasserstoffabsorption geht nur einhalbmal so schnell. Die braunen, ätherischen Lösungen für sich absorbieren keinen Wasserstoff.

Das Kobalthydrid CoH_2.

Es war zu erwarten, daß die Reaktion zwischen Kobaltchlorid und Phenylmagnesiumbromid unter Wasserstoffgas ganz ähnlich wie beim Nickelchlorid verlaufen würde.

Zur Darstellung des wasserfreien Kobaltchlorids wurde krystallisiertes Kobaltchlorid (Kahlbaum, nickelfrei) zunächst in einer Porzellanschale entwässert und dann in kleinen Portionen im absolut trockenen, luftfreien Salzsäurestrom sublimiert. Dabei zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des Kobaltchlorids höher liegt, als der des Nickelchlorids, sein Dampfdruck aber geringer ist. Das Kobaltchlorid wurde nach sorgfältigem Pulvern unter trocknem Kohlendioxyd in geeigneten Portionen in zuge-

Digitized by Google

schmolzenen, völlig mit Äther gefüllten Gläschen in Anwendung gebracht, genau wie von Schlenk und Weichselfelder bereits beschrieben. Auch die übrige Versuchsanordnung war die von diesen Autoren gebrauchte.

Bei der Reaktion mit Kobaltchlorid färbt sich die ätherische Lösung etwas dunkler als beim Nickel, auch enthält sie etwas größere Mengen von Metall gelöst. Der Verlust desselben beim Dekantieren macht sich bei der Analyse des getrockneten Kobalthydrids bemerkbar, wie folgender Versuch zeigt:

I. 0,1858 g $CoCl_2$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 3 Std. 67,7 ccm H_2 (21°, 770 mm).

Die Zersetzung mit verdünnter Salzsäure nach dem Dekantieren und Trocknen ergab: 54,0 ccm H_2 (14°, 760 mm).

Berechnung für 0,1299 g $CoCl_2$ (1 Millimol):

Absorption . 44,4 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 4,00 mg H
Analyse . . 35,9 „ „ („) = 3,23 „ „.

Nachdem auf diese Weise zu wenig Wasserstoff erhalten worden war, wurde die Analyse durch Zersetzung unter der Reaktionslösung vorgenommen:

II. 0,1873 g $CoCl_2$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 3 Std. 62,0 ccm H_2 (20, 2°, 759 mm),
„ 11 „ 69,8 „ „ („ „ „ „)
(in weiteren 12 Std. keine Absorption mehr).

Die Zersetzung mit 15 ccm verdünnter Salzsäure unter der Reaktionslösung ergab:

Gesamtgas . . 166,1 ccm, darin 79,4 ccm H_2,
in 166,1 − 15 = 151,1 „ somit 72,3 „ „ (19,7°, 756 mm).

Berechnung für 0,1299 g $CoCl_2$ (1 Millimol):

Absorption in 3 Std. 35,0 ccm H_2 (0°, 760 mm).
„ 11 „ 45,0 „ „ („ „ „) = 4,045 mg H
= 100, 4% d. Th.
Analyse . . . . . 46,4 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 4,18 mg H
= 103,8 % d. Th. für 4 At. H.

Das Kobalthydrid enthält nur die Hälfte dieser Wasserstoffmenge, folglich 2 Atome Wasserstoff an 1 Atom Kobalt gebunden.

Die Wasserstoffabsorption geht beim Kobaltchlorid etwas langsamer als beim Nickelchlorid.

Kobaltchlorid wie auch Nickelchlorid sind in Äther so gut wie unlöslich. Aber Kobaltchlorid löst sich gut in warmem

Digitized by Google

Pyridin mit schön blauer Farbe. Es wurde deshalb versucht, den Äther bei der Reaktion durch Pyridin zu ersetzen, da letztere mit gelöstem Kobaltchlorid möglicherweise anders verlaufen konnte.

Die Wasserstoffabsorption geht aber viel langsamer vor sich und war nach etwa 5 Tagen noch nicht beendet. Die Absorption während der letzten 12 Stunden betrug noch 2,1 ccm Wasserstoff.

III. 0,2740 g $CoCl_2$ wurden in 80 ccm reinstem, sorgfältig getrockneten Pyridin in der Schüttelente durch warmes Wasser in Lösung gebracht, auf die Versuchstemperatur abgekühlt und etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 10 ccm Äther zugegeben.

Absorption in 118 Std. 93,4 ccm H_2 (23,5°, 761 mm).
Berechnung für 0,1299 g $CoCl_2$ (1 Millimol):
Absorption . . . . 40,7 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 3,67 mg H.

Die Reaktionsflüssigkeit war trüb braun gefärbt und enthielt einen schwarzen, etwas flockigen Niederschlag. Die Analyse ist nicht vollständig durchgeführt worden.

Das Eisenhydrid FeH_2.

Nachdem das Kobaltchlorid mit Phenylmagnesiumbromid und Wasserstoff in gleicher Weise wie Nickelchlorid reagiert hatte, wurde dieselbe Reaktion auch mit *Ferrochlorid* auszuführen versucht.

Zu diesem Zweck wurde in einem, im elektrischen Ofen erhitzten, glasierten Porzellanrohr reduziertes Eisen nochmals mit Wasserstoff bis zum Aufhören der Wasserbildung behandelt, alsdann in einem luftfreien Chlorwasserstoffstrom in Ferrochlorid verwandelt und letzteres bei geeigneter Temperatur sublimiert. Da der Dampfdruck des Eisenchlorürs wesentlich geringer ist als der des Kobaltchlorids und deshalb erheblich höher erhitzt werden muß, ist die Anwendung eines Verbrennungsrohres aus Glas ausgeschlossen. Einigermaßen schnell verdampft das Eisenchlorür nur in geschmolzenem Zustand. Nach dem Pulvern des Eisenchlorürs in trocknem Kohlendioxyd wurde es in derselben Weise wie Nickelchlorid und Kobaltchlorid in Anwendung gebracht.

Die Reaktion verlief wiederum auf ganz entsprechende Art. Die ätherische Lösung färbte sich nur schwach braun, und es schied sich wieder ein schwarzer, feinpulveriger Niederschlag

Digitized by Google

aus. Dieser Niederschlag wird nach dem Dekantieren der Lösung ebenfalls schon von Alkohol unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

I. 0,1407 g $FeCl_2$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 20 Std. 50,6 ccm H_2 (22,0°, 751,5 mm).

Die Wasserstoffabsorption war nocht nicht ganz zu Ende geführt. Die ätherische Lösung wurde abgegossen, der Rückstand im Wasserstoffstrom getrocknet und erst mit 20 ccm Alkohol, weiter mit 30 ccm verdünnter Salzsäure, schließlich mit 50 ccm Wasser versetzt. Es tritt dabei sehr schnell völlige Lösung ein.

Die Analyse ergab: 38,5 ccm H_2 (22,5°, 754 mm).

Berechnung für 0,1268 g $FeCl_2$ (1 Millimol):

Absorption 41,6 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 3,75 mg H = 93 %.
Analyse . 31,8 „ „ („ „ „) = 2,86 „ „ = 71 % d. Th. f. 4 At. H.

Es ist also ein bedeutender Fehlbetrag bei der Analyse des getrockneten Eisenhydrids festzustellen. Jedoch führt hier die Analyse unter der Reaktionslösung zum Ziel:

II. 0,0925 g $FeCl_2$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 26 Std. 37,1 ccm H_2 (22,8°, 767 mm).

Die Absorption schien beendet zu sein, da in ungefähr 4 Std. nichts mehr aufgenommen wurde.

Die Zersetzung wurde unter der Reaktionslösung mit 20 ccm verdünnter Salzsäure ausgeführt und dabei erhalten:

Gesamtgas . 99,6 ccm, davon 43,8 ccm H_2
in 99,6 − 20 = 79,6 „ somit 35,0 „ „ (22°, 767 mm).

Berechnung für 0,1268 g $FeCl_2$ (1 Millimol):

Absorption . 47,3 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 4,25 mg H.
Analyse . . 44,7 „ „ („ „ „) = 4,026 „ „
= 99,8 % d. Th. für 4 At. H.

Das Eisenhydrid FeH_6.

Eisenchlorür ist ebenfalls in Äther unlöslich, dagegen löst sich *Eisenchlorid* sehr leicht darin, weshalb ein Versuch damit aussichtsreich erschien.

Das wasserfreie Eisenchlorid wurde dargestellt durch Behandeln von mit Wasserstoff reduziertem Eisen mit trockenem, luftfreiem Chlor unter gleichzeitiger Sublimation des gebildeten Eisenchlorids. Da es an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit anzieht, muß auf das Umfüllen besondere Sorgfalt verwendet werden. Angewandt wurde es in gleicher Weise wie Eisenchlorür.

Digitized by Google

Die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Phenylmagnesiumbromid in Äther erfolgt nun in der Tat sehr rasch, und in gleichem Tempo vollzieht sich die Wasserstoffabsorption. Die Lösung färbt sich schnell intensiv rotbraun, in dünner Schicht zeigt sie grünliche Färbung.

Es scheidet sich eine schwarze, zähölige Substanz aus, welche neben Eisen sehr viel Wasserstoff enthält und nach dem Abgießen der Ätherlösung bereits beim Trocknen wieder Wasserstoff verliert.

I. 0,1565 g $FeCl_3$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 11 Std. 78,7 ccm H_2 (19,8°, 755 mm).

Die Zersetzung mit 20 ccm verdünnter Salzsäure unter der Reaktionslösung ergab:

Gesamtgas . . 184,2 ccm, davon 97,3 ccm H_2,
in 184,2 − 20 = 164,2 „ somit 86,7 „ „ (19°, 755 mm).

Berechnung für 0,1622 g $FeCl_3$ (1 Millimol):

Absorption in	4 Min.	40	ccm H_2	(0°, 760 mm).	
„	40 „	60	„ „	(„ „ „).	
„	3 Std.	70	„ „	(„ „ „).	
„	11 „	75,4	„ „	(„ „ „) = 6,79 mg H.	
Analyse		83,4	„ „	(„ „ „) = 7,50 „ „	
				= 93,0 % d. Th. für 8 At. H.	

Der Versuch wurde vor Beendigung der Wasserstoffabsorption abgebrochen.

Da Eisen, wenn es mit Salzsäure in Eisenchlorür übergeht, 2 Atome Wasserstoff entwickelt, waren somit im Eisenhydrid an das Eisenatom weitere 7,5 − 2 = 5,5 Atome Wasserstoff gebunden. Daß bei der Reaktion dagegen 6,78 Atome Wasserstoff aufgenommen wurden, deutet darauf hin, daß nicht, wie beim Nickelchlorid und Eisenchlorür, für jedes Atom Chlor des Metallchlorids 1 Molekül Benzol entsteht, sondern daß hier beim Eisenchlorid statt 3 Molekülen Benzol nur 1 gebildet worden, statt der beiden anderen dagegen 1 Molekül Diphenyl entstanden ist.

Es lag also die Vermutung nahe, daß bei völliger Beendigung der Wasserstoffabsorption ein Eisenhydrid FeH_6 erhalten worden wäre. Deshalb war bei den weiteren Versuchen darauf zu achten, daß die Wasserstoffabsorption bei Abbruch des Versuchs auch wirklich beendigt war. Diese Vermutung wurde durch folgende Versuche bestätigt:

II. 0,1557 g $FeCl_3$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 21 Std. 82,2 ccm H_2 (17,4°, 755 mm).

Digitized by Google

Die Zersetzung unter der Reaktionslösung mit 25 ccm verdünnter Salzsäure ergab:

Gesamtgas . . 179,2 ccm, davon 103,4 ccm H_2,
in 179,2 − 25 = 154,2 „ somit 89,0 „ „ (17,5°, 753 mm).

Berechnung für 0,1622 g $FeCl_3$ (1 Millimol):

Absorption in 21 Std. 79,8 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 7,19 mg H
(in den letzten 12 Std. noch 4 ccm)

Analyse . . . . . 86,2 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 7,76 mg H = 96% d. Th. für 8 At. H.

Folgende Versuche wurden noch länger fortgesetzt:

III. 0,1738 g $FeCl_3$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 46 Std. 94,8 ccm H_2 (18°, 754,5 mm).

Die Zersetzung unter der Reaktionslösung mit 15 ccm verdünnter Salzsäure ergab:

Gesamtgas . . 211,4 ccm, davon 110,1 ccm H_2,
in 211,4 − 15 = 196,4 „ somit 102,5 „ „ (18°, 754,5 mm).

Berechnung für 0,1622 g $FeCl_3$ (1 Millimol):

Absorption 82,3 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 7,41 mg H)
(in den letzten 12 Std. noch 2 ccm).

Analyse 89,0 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 8,01 mg H = 99,1% d. Th. für 8 At. H.

IV. 0,1760 g $FeCl_3$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 46 Std. 98,0 ccm H_2 (20,1°, 760,7 mm).

Die Zersetzung unter der Reaktionslösung mit 15 ccm verdünnter Salzsäure ergab:

Gesamtgas . . 233,4 ccm, davon 113,3 ccm H_2,
in 233,4 − 15 = 218,4 „ somit 106,0 „ H_2 (20°, 760 mm).

Berechnung für 0,1622 g $FeCl_3$ (1 Millimol):

Absorption . 84,0 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 7,6 mg H
(in den letzten 12 Std. noch 0,4 ccm).

Analyse . . 91,0 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 8,19 mg H = 102% d. Th. f. 8 At. H.

Die beiden letzten Versuche erweisen also, daß tatsächlich ein Eisenhydrid FeH_6 vorlag.

Anhang.

Die Reaktion von Eisenchlorid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Stickstoff.

Etwa 0,470 g Eisenchlorid wurden in 50 ccm Äther gelöst. Zu dieser gelben Lösung wurden 10 ccm Phenylmagnesiumbromidlösung (etwa 10 Millimol) bei Zimmertemperatur zugegeben, worauf schwache Erwärmung eintrat und ein hellrotbrauner, flockiger Niederschlag entstand, der sich sofort schwarz färbte. Das Reaktionsgemisch wurde etwa ½ Stunde lang geschüttelt.

Digitized by Google

Der Niederschlag bestand aus farblosen, prismatischen Krystallen nebst einem schwarzen Pulver. Er verglimmte an der Luft; dabei trat ein nach Diphenyl riechender Rauch auf. Ein Eisenphenyl konnte daraus nicht isoliert werden. Der Niederschlag enthielt Magnesiumhalogenid nebst metallischem Eisen, ferner etwas organische Substanz, anscheinend an Eisen gebunden.

Das Chromhydrid CrH_3.

Da auch das Chromchlorid in Äther einigermaßen mit rosenroter Farbe löslich ist, wurde seine Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid und Wasserstoff ebenfalls untersucht. Zu den Versuchen diente sublimiertes Chromchlorid (Kahlbaum).

Die ätherische Lösung färbte sich dabei bald bräunlich, und es bildete sich ein schwarzer, schwerer, feinpulveriger Niederschlag. Nach längerer Versuchsdauer überzog sich die Gefäßwand mit einer schwarzen, festhaftenden Substanz, welche sich gegen Ende des Versuchs teilweise von der Gefäßwand wieder ablöste. Auf Zusatz von Wasser bildete sich zunächst ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der sich in verdünnter Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe löste, während die ätherische Lösung eine gelbe Farbe annahm. Die saure Lösung enthielt ein Gemisch von Chromo- und Chromisalz, welches nach Bestimmung des entwickelten Wasserstoffs durch Zusatz von 20 ccm $^n/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$-Lösung völlig zu Chromisalz oxydiert wurde. Das nicht verbrauchte $K_2Cr_2O_7$ wurde mit $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert. Das zur Oxydtion des Chromosalzes verbrauchte Kaliumbichromat wurde auf ccm bzw. mg H_2 umgerechnet und dem volumetrisch bestimmten Wasserstoff hinzuaddiert.

Folgende Versuche zeigen, daß erst bei sehr langer Versuchsdauer die Wasserstoffabsorption zum Stillstand kommt, und die erhaltenen Resultate beweisen, daß die Zusammensetzung des vorliegenden Chromhydrids durch die Formel CrH_3 ausgedrückt werden muß.

I. 0,1471 g $CrCl_3$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 22 Std. 49,8 ccm H_2 (26°, 759 mm).

Die Zersetzung unter der Reaktionslösung mit 15 ccm verdünnter Salzsäure ergab:

Gesamtgas . . 119,2 ccm, davon 47,2 ccm H_2,
in 119,2 − 15 = 104,2 „ somit 41,2 „ „ (25°, 757 mm).

Berechnuug für 0,1584 g $CrCl_3$ (1 Millimol):

Absorption . in 1 Std. 11,3 ccm H_2 (0°, 750 mm),
„ 5 „ 28,0 „ „ („ „ „),
„ 10 „ 40,0 „ „ („ „ „),
„ 22 „ 48,8 „ „ („ „ „) = 4,39 mg H
(in den letzten 12 Std. noch 8,1 ccm).

Analyse . . . . . 40,4 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 3,64 mg H.

Die Titration wurde bei dieser Analyse nicht ausgeführt.

Digitized by Google

II. 0,1863 g $CrCl_3$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 22 Std. 54,2 ccm H_2 (22,3°, 758,5 mm).

Die ätherische Lösung wurde abdekantiert, der Rückstand getrocknet und mit 20 ccm verdünnter Salzsäure zersetzt.

Erhalten . . . 62,8 ccm, darin 59,3 ccm H_2,
in 62,3 − 20 = 42,3 „ somit 39,8 „ „ (23°, 755 mm).

Berechnung für 0,1584 g $CrCl_3$ (1 Millimol):

Absorption 42,5 ccm H_2 (0°, 760 ccm) = 3,82 mg H
(in den letzten 12 Std. noch 10,8 ccm).

Wegen der unvollständigen Absorption ist das Analysenresultat unbrauchbar.

III. 0,2353 g $CrCl_3$, 10 ccm $C_5H_{11}MgCl$-Lösung (6,64 Millimol) in 100 ccm Äther absorbierten in 21 Std. 79,2 ccm H_2 (21°, 752 mm).

Die Zersetzung unter der Reaktionslösung mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure.

Gesamtgas . . 186,2 ccm, davon 100,8 ccm H_2,
in 186,2 − 20 = 166,2 „ somit 90,2 „ „ (19,8°, 757 mm).
Verbrauch an $^n/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$-Lösung 6,6 ccm.

Berechnung für 0,1584 g $CrCl_3$ (1 Millimol):

Absorption in 1 Std. 5,8 ccm H_2 (0°, 760 mm),
„ 5 „ 15,7 „ „ („ „ „),
„ 10 „ 44,5 „ „ („ „ „),
„ 21 „ 49,0 „ „ („ „ „) = 4,40 mg H
(in den letzten 12 Std. noch 10,3 ccm).
Analyse . . . . . 56,3 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 5,07 mg H
4,4 ccm $^n/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$: 4,9 „ „ („ „ „) = 0,44 „ „
Sa. 61,2 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 5,51 mg H.

IV. 0,2272 g $CrCl_3$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 94 Std. 90,8 ccm H_2 (20°, 769 mm).

Die Zersetzung unter der Reaktionslösung mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure ergab:

Gesamtgas . . 178,1 ccm, davon 103,0 ccm H_2,
in 178,1 − 20 = 158,1 „ somit 91,4 „ „ (19°, 757 mm).
Verbrauch an $^n/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$-Lösung 11,3 ccm.

Berechnung für 0,1584 g $CrCl_3$ (1 Millimol):

Absorption 59,4 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 5,36 mg H
(in den letzten 12 Std. noch 1,1 ccm).
Analyse . 59,2 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 5,33 mg H
8,2 ccm $^n/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$ = 9,1 „ „ („ „ „) = 0,82 „ „
Sa. 68,3 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 6,15 mg H
= 101,5% d. Th. für 6 At. H.

V. 0,2237 g $CrCl_3$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 118 Std. 92,6 ccm H_2 (19°, 756 mm).

Digitized by Google

Die Zersetzung unter der Reaktionslösung mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure ergab:

Gesamtgas . . 184,4 ccm, davon 100 ccm H_2,
in 184,4 − 20 = 164,4 „ , somit 89,0 „ „ (18,6°, 745 mm).
Verbrauch an $^n/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$-Lösung 10,4 ccm.

Berechnung für 0,1584 g $CrCl_3$ (1 Millimol):

Absorption 60,8 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 5,48 mg H
(in den letzten 12 Std. 0 ccm).
Analyse . 57,8 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 5,20 mg H
7,4 ccm $^n/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$: 8,2 „ „ („ „ „) = 0,74 „ „
Sa. 66,0 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 5,94 mg H
= 98,2% d. Th. für 6 At. H.

Bei der Ausführung dieser Analyse ist ein ganz kleiner Verlust an Wasserstoffgas eingetreten.

VI. 0,1939 g $CrCl_3$, etwa 10 Millimol C_6H_5MgBr in 100 ccm Äther absorbierten in 110 Std. 87,3 ccm H_2 (19,8°, 765 mm).

Die Zersetzung unter der Reaktionslösung mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure ergab:

Gesamtgas . . 164,3 ccm, davon 89,9 ccm H_2
in 164,3 − 15 = 149,3 „ somit 81,7 „ „ (19,4°, 766 mm).
Verbrauch an $^n/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$-Lösung 9,34 ccm.

Berechnung für 0,1584 g $CrCl_3$ (1 Millimol):

Absorption . 66,8 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 6,01 mg H
(in den letzten 12. Std. noch 1 ccm).
Analyse . . 62,6 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 5,64 mg H
7,7 ccm $^n/_{10}$-$K_2Cr_2O_7$ = 8,5 „ „ („ „ „) = 0,77 „ „
Sa. 71,1 ccm H_2 (0°, 760 mm) = 6,41 mg H
= 106% d. Th. für 6 At. H.

Über Wolframhydrid.

Wolframhexachlorid, welches in Äther löslich ist, reagiert in ganz ähnlicher Weise mit Phenylmagnesiumbromid und Wasserstoff. Die Gasabsorption geht zuerst ziemlich rasch vonstatten, ist jedoch erst nach einigen Tagen beendet.

Bei Zersetzung des entstandenen Hydrids wurden Wasserstoffmengen erhalten, deren Betrag 3 Atome Wasserstoff weit übersteigt. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Mannigfache Fragen, welche die Natur der hier beschriebenen Hydride betreffen, drängen sich auf. Sie sind Gegenstand der Fortsetzung dieser Untersuchung, welche auch auf eine Anzahl weiterer Metalle ausgedehnt werden wird.

Digitized by Google

Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. V. Die Konstitution der Polyporsäure[1]:

von *Fritz Kögl.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule München.]

(Eingelaufen am 26. Dezember 1925.)

Im Jahre 1877 beschrieb C. Stahlschmidt[2] eine interessante Säure, welche er in einem an kranken Eichen wachsenden Baumschwamm aufgefunden hatte. Der betreffende Pilz gehörte zu der Gattung der Polyporeen; eine genauere botanische Bezeichnung ließ sich jedoch nicht ermitteln. Die Unterscheidung von den vielen, äußerlich ähnlich aussehenden Polyporeen wäre somit sehr erschwert, wenn der Pilz nicht durch eine charakteristische Farbreaktion leicht erkennbar wäre: Er färbt sich beim Anfeuchten mit verdünnter Ammoniaklösung tief violett.

Stahlschmidt scheint große Mengen des Pilzes zur Verfügung gehabt zu haben. Zur Gewinnung des Farbstoffs wurden die Schwämme erschöpfend mit verdünnter Ammoniaklösung ausgezogen. Die violette Lösung des Ammonsalzes gab beim Ansäuern eine ockergelbe Fällung des freien Farbstoffs, welchen Stahlschmidt nach der Herkunft mit dem Namen *Polyporsäure* belegte. Zur Reinigung wurde mit verdünnter Kalilauge gelöst und durch Zusatz von konzentrierter Kalilauge das prachtvoll krystallisierende purpurfarbene Kaliumsalz ausgefällt. Alkohol nimmt die freie Säure nur sehr schwer auf, „doch besitzt trotzdem die Lösung die Farbe des bayrischen Bieres mit einem Stich ins Rote". Aus Alkohol krystallisiert die Polyporsäure in schellackfarbenen rhombischen Tafeln von lebhaftem Bronzeglanz. Außer einer Reihe von Salzen hat Stahlschmidt ein krystallisiertes Acetylprodukt sowie den Methyl- und Äthyläther der Polyporsäure dargestellt. Aus einer großen Zahl von Analysen wurde auf die Grundformel $C_9H_7O_2$ geschlossen.

[1]) IV. Mitteilung. A. 445, 170 (1925).
[2]) A. 187, 177 (1877); 195, 365 (1879).

Digitized by Google

Beim Behandeln mit kochendem Alkali, mit konzentrierter Salpetersäure, mit Kaliumchlorat und Salzsäure usf. wurden mehrere krystallisierte Abbau- bzw. Umwandlungsprodukte erhalten, von welchen nur die als Nebenprodukt bei der Nitrierung entstehende Benzoesäure identifiziert werden konnte. Eine Ansicht über die Konstitution der Polyporsäure hat Stahlschmidt nicht geäußert.

Die Eigenschaften und die Reaktionsfähigkeit der Polyporsäure ließen eine weitere Bearbeitung recht verlockend erscheinen. Doch berichtet F. Klingemann[1]) im Jahre 1893 über einen vergeblichen Versuch, die Untersuchung der Säure fortzusetzen. Trotz vielfacher Bemühungen war nämlich der betreffende Polyporus nicht mehr aufzufinden, auch nicht im Eschweiler Walde bei Aachen, der ursprünglichen Fundstätte. Klingemann sprach daher die Vermutung aus, daß die Polyporsäure ein pathologisches Ausscheidungsprodukt des Polyporus igniarius (des sogenannten unechten Feuerschwamms) sei.

Über das Vorkommen der Polyporsäure findet sich schließlich noch eine kurze Notiz von M. Bamberger und A. Landsiedl[2]), welche durch einen Artikel in den Mycological Illustrations[3]) auf die Violettfärbung des Polyporus rutilans (P.) Fr. mit Alkalien aufmerksam wurden. Für eine Bearbeitung der Säure war jedoch das Material nicht ausreichend.

Im Rahmen der Untersuchungen über Pilzfarbstoffe wurde in Gemeinschaft mit Postowsky für das *Atromentin*, den braunen Farbstoff des Paxillus atrotomentosus die Konstitution eines substituierten Diphenylchinonderivates wahrscheinlich gemacht. Die Eigenschaften der Polyporsäure ließen eine nahe Verwandtschaft mit dem Atromentin vermuten. Einer Bearbeitung der Polyporsäure stand die schwierige Materialbeschaffung im Wege, doch wurde ich hierbei von verschiedenen Seiten unterstützt. Herr Prof. Dr. R. Falck (Hann.-Münden) hatte die große Freundlichkeit, die Polyporusarten seines Herbars zu prüfen. In der Tat zeigte ein Exemplar und zwar *Polyporus nidulans* (Pers.) die von Stahlschmidt beschriebene Violettfärbung mit Am-

---

[1]) A. 275, 89 (1893). [2]) M. 30, 673 (1909).

[3]) Mycological Illustrations 1871/72, herausgegeben von W. W. Saunders, W. G. Smith und Bennett, London, N. Brooks Day & Son.

Digitized by Google

moniaklösung. Herr Prof. Falck überließ mir die Hälfte (1,5 g) des wertvollen Exemplars. Durch die liebenswürdige Vermittlung des Herrn Prof. P. Lipp (Aachen) erhielt ich auch noch zwei Originalpräparate von Stahlschmidts polyporsaurem Kali welche im Besitze des Herrn Geheimrats Bredt waren. Ich möchte den genannten Herren auch an dieser Stelle für das liebenswürdige Entgegenkommen herzlich danken.

Die Untersuchung der Polyporsäure wurde mit 0,9 g Substanz durchgeführt; die Konstitution der interessanten Verbindung ließ sich trotz der Materialknappheit vollkommen sicherstellen.

Der Reichtum des Pilzes an Polyporsäure ist erstaunlich. Aus 1,5 g des Polyporus nidulans wurden 269 mg krystallisierte, über das Kaliumsalz gereinigte Polyporsäure gewonnen, das ist ein Fünftel des Gesamtgewichts. Stahlschmidt fand bei trocknen Pilzen sogar 43,5 Proc. (amorphe, aber nahezu reine) Polyporsäure. Der Pilz wird daher ein sehr interessantes Züchtungsobjekt darstellen.

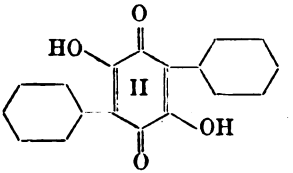
Die Mikroanalysen gaben gut stimmende Werte für die Formel $C_{18}H_{12}O_4$; die Polyporsäure ist also wasserstoffärmer, als die Stahlschmidtsche Grundformel $C_9H_7O_2$ angibt. Außer dem Acetylprodukt wurde der Methyläther dargestellt und analysiert. Wie beim Atromentin war auch bei der Polyporsäure die Mikrozinkstaubdestillation von großer Wichtigkeit. 173 mg Substanz lieferten 16 mg umkrystallisierten Kohlenwasserstoff, der durch die Mikroanalyse, durch Schmelzpunkt (206—207°) und durch die Mischprobe mit *Terphenyl* (I) identifiziert wurde. Stahlschmidt hat 15 g polyporsaures Kalium mit Zinkstaub destilliert, dabei aber nur Benzol erhalten.

Mit dem Terphenylsystem ist der Zusammenhang der 18 Kohlenstoffatome der Polyporsäure gegeben. Von den vier Sauerstoffatomen waren zwei durch die Acetylierung als Hydroxylgruppen festgelegt. Damit war für die Polyporsäure die Konstitution eines Dioxy-diphenylchinons wahrscheinlich geworden. Bei der Oxydation der acetylierten und der methylierten Polyporsäure mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung wurde Benzoesäure als einziges Reaktionsprodukt isoliert. Die beiden Hydroxylgruppen mußten sich also am Chinonkern des Moleküls befinden. Mit dieser Stellung stimmt auch die stark

Digitized by Google

saure Natur dieser Hydroxylgruppen gut überein: Die Polyporsäure erinnert in ihren Eigenschaften durchaus an die „Anilsäuren", z. B. an die Chloranilsäure. Sie gibt wie diese sehr beständige violette Lösungen in verdünnten Alkalien; durch konzentrierte Kalilauge erfolgt sofort eine quantitative Abscheidung des krystallisierten Kaliumsalzes.

Das 3,6-Dioxy-2,5-diphenylchinon (II) ist bereits kurz in der Literatur beschrieben.

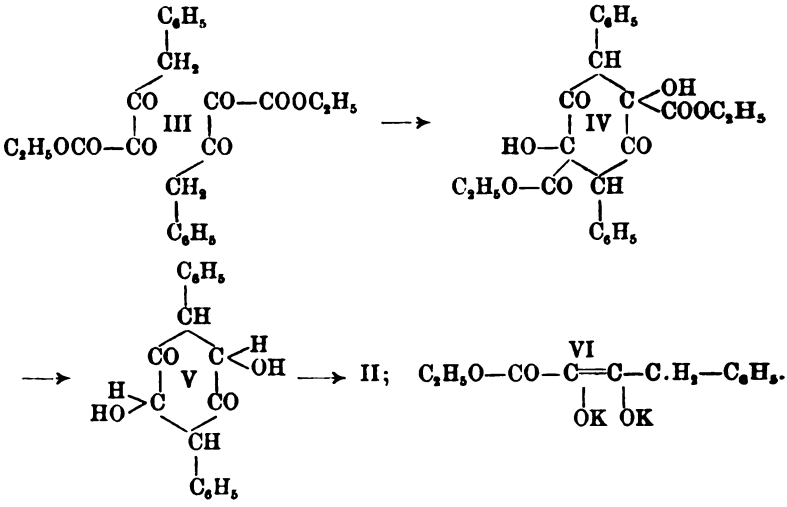


F. Fichter[1]) hat im Jahre 1908 anläßlich seiner Arbeiten über die Synthese p-dialkylierter Dioxychinone auch die Kondensation von Oxalester und Phenylessigester mit Natrium in absolutem Äther beschrieben. Dabei entsteht als „Nebenprodukt" eine geringe Menge 3,6-Dioxy-2,5-diphenylchinon (II); wir erhielten durchschnittlich 0,14 Proc. der theoretischen Ausbeute. Das synthetische Produkt glich in allen Eigenschaften vollkommen der Polyporsäure. Zur Identifizierung wurde das von Fichter noch nicht beschriebene Acetylprodukt dargestellt. Die Mischprobe mit acetylierter Polyporsäure ergab keine Depression. Die krystallographische Untersuchung, für welche ich Herrn Prof. Dr. Steinmetz bestens danke, ergab ebenfalls völlige Identität der beiden Präparate. Damit ist für die Polyporsäure die Formel II des 3,6-Dioxy-2,5-diphenyl-benzochinon (1,4) sichergestellt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Verbindung auch in der Zelle aus Phenylessigsäure und Oxalsäure aufgebaut wird.

Der Reaktionsmechanismus der Fichterschen Synthese ist noch nicht ganz klargelegt. Nach Fichter soll sich der zunächst entstehende α, β-Diketonsäureester (III) zum Sechsring (IV) kondensieren und dann nach der Verseifung und Kohlendioxydabspaltung ein hypothetisches Tetrahydrodiphenyl-dioxy-chinon (V) entstehen. Dieses würde schließlich, vielleicht durch Oxydation mittels des Luftsauerstoffs in das Diphenyldioxychinon (II) übergehen. In der Tat läßt sich, wie Herr A. Lang gefunden hat, beim Durchleiten von Sauerstoff durch die Reaktionslösung die Ausbeute auf das Achtfache, nämlich auf 1,1 Proc. steigern.

[1]) A. **361**, 363 (1908).

Digitized by Google



Doch liegt hierin keine Stütze dafür, daß der Reaktionsweg tatsächlich über das Tetrahydroderivat (V) geht. Es ist vielmehr daran zu denken, daß ein primär entstehendes Endiolat (VI) beim Durchleiten von Sauerstoff in etwas größerer Menge zum Diketonsäureester (III) oxydiert wird.[1]) Die Verbindung (IV) könnte dann, worauf J. Houben[2]) hingewiesen hat, als zweifacher α-Oxy-β-ketosäureester nach der Verseifung unter Abspaltung von 2 Molekülen Ameisensäure direkt in das Diphenyl-dioxychinon übergehen. Diese und andere Möglichkeiten werden experimentell geprüft.

Die Arbeiten über Pilzfarbstoffe werden fortgesetzt, in der Diphenylchinonreihe sind weitere synthetische und analytische Versuche im Gange.

Versuche.

Darstellung der Polyporsäure.

1,5 g Polyporus nidulans Fr. wurde mit verdünnter Ammoniaklösung ausgezogen und die violette Lösung mit Salzsäure gefällt. Der gelbbraune Niederschlag wurde nach dem Auswaschen in verdünnter Lauge gelöst und mit konzentrierter Kalilauge das schön krystallisierende violette Kaliumsalz abgeschieden (449 mg). Das Kaliumsalz wurde mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die freie Polyporsäure abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Man extrahiert in der Röhre mit

[1]) Vgl. Scheibler, A. **434**, 269 (1923).
[2]) Houben-Weyl, Bd. III, S. 529, Fußnote 4.

Digitized by Google

Aceton. Glitzernde braun-violette Blättchen. Ausbeute: 270 mg; das sind 18 Proc. des Pilzgewichtes.

Für die erste Analyse wurde dreimal aus Aceton umkrystallisiert und bei 118° getrocknet. Für die zweite Analyse wurde „reinstes polyporsaures Kalium" von Stahlschmidt mit Säure zerlegt, einmal aus Aceton umkrystallisiert und dann ebenso getrocknet.

Herrn Dr. Max Schubert bin ich für die Ausführung der Mikroanalysen sehr zu Dank verpflichtet.

5,355, 4,170 mg Subst.: 14,520, 11,310 mg CO_2, 2,100, 1,630 mg H_2O.

$C_{18}H_{12}O_4$ (292)	Ber. C 78,95		H 4,14
	Gef. „ 73,97, 73,99		„ 4,39, 4,37.

Diacetyl-polyporsäure.

50 mg Polyporsäure werden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde gekocht, dann die gelbe Lösung langsam mit Wasser versetzt. Krystalline Abscheidung gelber vierseitiger Blättchen. Ausbeute 55 mg. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Eisessig 209° (unkorr.) — Stahlschmidt: 205°. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

3,865 mg Subst.: 9,930 mg CO_2, 1,420 mg H_2O.

$C_{22}H_{16}O_6$ (376)	Ber. C 70,19		H 4,29
	Gef. „ 70,10		„ 4,11.

Polyporsäure-di-methyläther.

100 mg Polyporsäure werden mit 20 ccm einer Chloroformlösung von Diazomethan versetzt. (Letzteres dargestellt aus 1 ccm Nitrosomethylurethan.) Es tritt sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, die Polyporsäure geht mit orangegelber Farbe in Lösung. Nach dem Einengen wird zur Krystallisation mit Benzin versetzt. Schmelzp. 192° (unkorr.). Stahlschmidt: 187°. Zum Vergleich wurde der Methyläther auch nach Stahlschmidt aus polyporsaurem Silber mit Jodmethyl dargestellt.

Zur Analyse wurde in der Röhre mit Methanol extrahiert und das orangegelbe Krystallpulver bei 100° konstant getrocknet.

Digitized by Google

4,570 mg Subst.: 12,560 mg CO_2, 2,510 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}O_4$ (320)	Ber. C 74,98	H 5,04
	Gef. „ 74,93	„ 5,27.

Mikro-Zinkstaubdestillation.

178 mg Polyporsäure wurden mit 10 g Elektrolyt-Zinkstaub verrieben und (in 10 Röhrchen verteilt) nach dem früher beschriebenen Verfahren[1]) destilliert. Die farblosen krystallinen Destillate werden in Chloroform gelöst. Nach dem Eindampfen wird aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 16 mg. Farblose Schuppen. Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig 206—207°. Der Mischschmelzpunkt mit Terphenyl (Schmelzp. 208°) ergab keine Depression.

2,885 mg Subst.: 9,890 mg CO_2, 1,650 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}$ (230)	Ber. C 93,86	H 6,13
	Gef. „ 93,52	„ 6,40.

Oxydationsversuche.

110 mg acetylierte Polyporsäure wurden in 4 ccm Eisessig gelöst und allmählich 0,4 g Chromsäureanhydrid in die siedende Lösung eingetragen. Nach 12 Minuten wird abgekühlt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der farblose, krystalline Ätherrückstand wird in einer Mikroapparatur mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurde Benzoesäure isoliert die auch durch die Mischprobe identifiziert wurde.

Bei der Oxydation des Polyporsäure-dimethyläthers entstand ebenfalls nur Benzoesäure.

3,6-Dioxy 2,5-diphenyl-benzochinon (1, 4)

wurde nach dem Verfahren von Fichter[2]) dargestellt. Das Natrium war erst nach 8 tägigem Stehen aufgezehrt. Aus einem Ansatz (14 ccm Oxalester und 16 ccm Phenylessigester) wurden 21 mg krystallisiertes Kaliumsalz erhalten und in die krystallisierte freie Säure übergeführt. Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure wurde das gelbe Acetylprodukt erhalten. Aus Eisessig umkrystallisiert; Schmelzp. 209°. Der Mischschmelzpunkt mit Diacetylpolyporsäure ergab keine Depression.

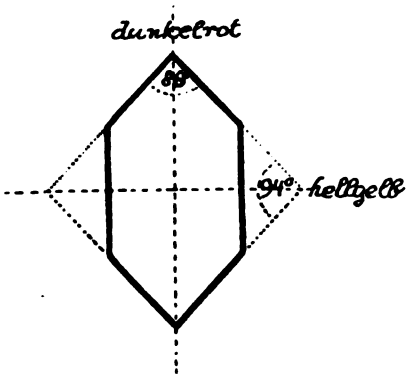
[1]) A. 440, 32 (1924). [2]) A. 361, 381 (1908).

Digitized by Google

Krystallographischer Vergleich.
(Prof. Dr. H. Steinmetz.)

3, 6-Dioxy-2, 5-diphenylchinon.

„Rhombische Blättchen mit einem ebenen Winkel von 94° und diagonaler Auslöschung. Die Schwingungsrichtung, welche den 94°-Winkel halbiert, ist hellgelb, die andere bordeauxrot."



Polyporsäure.

„Rhombische Blättchen von derselben Auslöschung, gleichem Dichroismus und dem gleichen ebenen Winkel wie bei obigem Präparat."

Über das sogenannte Ekgonidin-dibromid Einhorns;

von *Hans Lindemann* und *Hermann Heinemann.*

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 13. Januar 1926.)

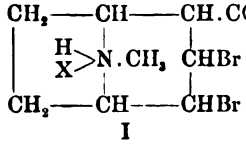
Gelegentlich einer Untersuchung in der Reihe der Coca-Alkaloide benötigten wir einer größeren Menge des von Einhorn[1]) als bromwasserstoffsaures Ekgonidin-dibromid (I, X = Br) beschriebenen Stoffes. Einhorn gewann ihn durch mehrstündige Einwirkung von Brom auf die siedende Eisessiglösung des Ekgonidin-hydrochlorids. Die nach seiner Vorschrift zu er-

[1]) B. 23, 2874 (1890).

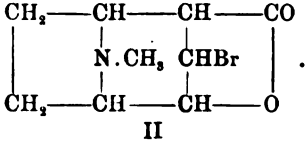
Digitized by Google

haltenden Ausbeuten sind sehr mäßig. Gadamer[1]) verbesserte sie durch Abänderung der äußeren Reaktionsbedingungen; aber auch die von ihm erzielten Mengen belaufen sich nur auf etwas über 30 Proc. d. Th. Bei unseren Versuchen, das Verfahren auszubauen, machten wir die sehr merkwürdige Beobachtung, daß nur das Hydrochlorid, nicht aber das Hydrobromid des Ekgonidins in den gesuchten kernhalogenierten Stoff übergeht. Das bromwasserstoffsaure Ekgonidin liefert zwar genau wie das salzsaure Salz leicht ein Perbromid; während aber das des Hydrochlorids beim Erwärmen mit Eisessig in das „bromwasserstoffsaure Dibromid" Einhorns übergeht, bleibt das des Hydrobromids unter den gleichen Umständen unverändert; es liefert bei der Abspaltung des locker gebundenen Broms Ekgonidinhydrobromid zurück. Gerade das Hydrobromid aber, sollte man erwarten, müßte besonders leicht in das Dibromid umzuwandeln sein, wenn dieser Verbindung wirklich die Formel I (X = Br) zukommt, die Einhorn ihr erteilt.[2]) Aufklärung über diese Unstimmigkeit erhielten wir auf Umwegen.

Einhorn beobachtete[3]), daß sein „bromwasserstoffsaures Dibromid" bei der Einwirkung warmer Alkalien ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl liefert, das er als Dihydrobenzaldehyd anspricht; mit eiskalter konz. Kaliumcarbonatlösung dagegen soll man nach seiner Angabe einen mit viel anorganischer Substanz vermengten Brei erhalten, dessen organischer Bestandteil von Einhorn zwar nicht isoliert werden konnte, dem er aber doch auf Grund seines Verhaltens und der Analysen seiner halogenwasserstoffsauren Salze die Formel des Lactons II erteilt.



I



II

Wir haben nach den Angaben Einhorns Hydrochlorid und Hydrobromid des angeblichen Lactons bereitet. An Stelle

[1]) Ar. **242**, 1 (1904).

[2]) B. **20**, 1221 (1887) und B. **23**, 2870 (1890). Wir haben die Formeln Einhorns entsprechend der heutigen Kenntnis über die Konstitution der Tropanderivate abgeändert.

[3]) B. **23**, 2876 (1890).

Digitized by Google

des bromwasserstoffsauren Salzes erhielten wir — etwas verunreinigt — das Ausgangsmaterial — „bromwasserstoffsaures Dibromid" — zurück.[1]) Das von uns erhaltene salzsaure Salz entspricht in seiner Zusammensetzung ebenfalls nicht einem einfachen Hydrochlorid der Verbindung II, sondern unterscheidet sich von dem Lacton um ein Plus von *zwei* Molekülen Salzsäure. Die Verhältnisse, unter denen Einhorn Monohydrohalogenide des Lactons erhielt, konnten wir nicht reproduzieren. Trotzdem könnte Einhorns Auffassung über die Konstitution des mit Kaliumcarbonat erhaltenen Stoffes zutreffend sein; denn die Aufnahme von zwei Molekülen Halogenwasserstoff durch ein Lacton der Formel II ist verständlich, wenn man die Annahme macht, daß der vorliegende Lactonring durch Säuren leicht aufgespalten werden kann. Als wir aber, um das „Lacton" frei von anorganischen Bestandteilen zu erhalten, das „bromwasserstoffsaure Dibromid" mit kohlensaurem Silber statt mit Alkalicarbonat behandelten, beobachteten wir, daß aus dem Salz nur *ein* Molekül Bromwasserstoff abgespalten wird. Die gebildete Substanz besitzt Eigenschaften, die den von Einhorn für das „Lacton" beschriebenen einigermaßen entsprechen. Aber die Analysen stimmen weder auf eine Verbindung der Formel II noch auf einen um ein Molekül Bromwasserstoff reicheren Stoff. Zu unserem Erstaunen erhielten wir dieselbe Substanz, als wir die aus „Lacton" und Salzsäure gebildete Dichlormonobromverbindung ebenfalls mit Silbercarbonat behandelten. Diese Überraschung aber brachte Licht in die Ergebnisse unserer Analysen. Der Stoff ist um ein Molekül *Chlor*wasserstoff reicher als es die Lactonformel II zum Ausdruck bringt. *Daraus geht nicht nur die Unhaltbarkeit dieser Formel hervor, sondern auch mit Sicherheit die Tatsache, daß das sogenannte bromwasserstoffsaure Ekgonidindibromid Einhorns eine chlorhaltige Verbindung sein muß.* Die auf Grund dieser Feststellung vorgenommene Gesamtanalyse des Einhornschen Salzes bestätigte unseren Befund: alle Werte stimmen gut auf eine Dibrommonochlorverbindung, nicht aber auf einen Gehalt von drei Bromatomen entsprechend der Formel I (X=Br). Durch Überführung des nach Carius er-

[1]) Auch der von Einhorn für sein Lacton-hydrobromid angegebene Schmelzpunkt (179°) liegt dem von ihm für das „bromwasserstoffsaure Dibromid" gefundenen (187°) recht nahe.

Digitized by Google

haltenen Halogensilbergemisches in Chlorsilber wurde der einwandfreie Beweis erbracht, daß es Brom- und Chlorsilber im Verhältnis 2:1 enthält.

Die einfachste Erklärung für den Bildungsprozeß einer Dibrommonochlorverbindung aus dem Ekgonidin-hydrochlorid liegt in der Annahme, daß das Hydrochlorid an dem Ort der Lückenbindung 1 Mol Brom addiert. Die Formel I (X = Cl) aber wird dem Verhalten des Stoffes nicht gerecht; denn er spaltet mit Silbercarbonat *Brom*wasserstoff ab und liefert bei diesem Prozeß, wie erwähnt, ein Ekgonidin-*chlorobromid*; in ihm muß also das N-Hydrobromid eines Körpers vorliegen, der je 1 Atom Chlor und Brom im Kern enthält.

Wie aber ist diese, im Vergleich zu Formel I (X=Cl) vertauschte Stellung von Chlor und Brom zu erklären? Daß das Ekgonidin als ungesättigtes Betain[1]) bereits bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff diesen nicht unter Sprengung des Lactonringes am Stickstoff, sondern an der Lückenbindung addiert, daß also in dem Ekgonidin-hydrochlorid bereits ein kernhalogeniertes Produkt vorliegt, kann als ausgeschlossen gelten. Dagegen sprechen verschiedene Umstände: die Leichtigkeit, mit der Chlorwasserstoff wieder abgespalten wird, — die Unfähigkeit des Hydrochlorids, ein zweites Molekül Halogenwasserstoff zu addieren und vor allem die Tatsache, daß die Salze des Ekgonidins Kaliumpermanganat momentan entfärben.

Dagegen könnte in einer vor etwa 20 Jahren an den Perbromiden tertiärer Amine gemachten Beobachtung von Fries[2]) des Rätsels Lösung liegen. Wie das Perbromid des bromwasserstoffsauren Dimethylanilins leicht unter Abstoßung von Methylbromid in Monomethylanilin übergeht[3]), so könnte das anfangs gebildete Perbromid des Hydrochlorids I (X=Cl), indem das Chlor mit dem größeren Alkyl den Stickstoff verläßt, das sekundäre Amin III bilden; daß dieses schon bei Wasserbadtemperatur durch innere Alkylierung in das Isotropanderivat IV[4]) übergeht, würde nach den von Willstätter gemachten Erfahrungen[5]) verständlich sein.

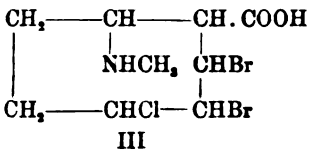
[1]) J. Willstätter, B. **30**, 703 (1897).

[2]) B. **37**, 2341 (1904). [3]) Fries, a. a. O.

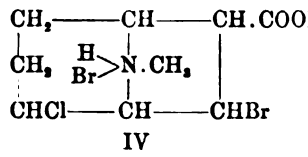
[4]) Einzelne Isotropanabkömmlinge sind von Willstätter beschrieben worden; vgl. A. **317**, 366 (1901).

[5]) Vgl. z. B. A. **317**, 317 (1901) und **326**, 1 (1902).

Digitized by Google



III



IV

In der Tat entspricht die Formel IV dem bisher geschilderten Verhalten des Einhornschen Salzes in jeder Beziehung. Und trotzdem ist sie offenbar nicht der richtige Ausdruck für dessen Konstitution. Man kann nämlich die beiden Halogenatome des Kerns durch Behandlung mit Zinnchlorür–Eisessig reduktiv eliminieren; dabei erhält man nicht, wie es eine Substanz der Konstitution IV erwarten ließe, ein Isoekgonidin, sondern das Ekgonidin selbst in Gestalt eines Gemisches von chlor- und bromwasserstoffsaurem Salz.

Sieht man von der unwahrscheinlichen Annahme ab, daß das Perbromid des Ekgonidin-hydrochlorids in heißer Eisessiglösung eine Umwandlung in das Isoekgonidinderivat IV erfährt und daß diese Umlagerung bei der Reduktion mit Zinnchlorür wieder rückläufig gemacht wird, so bleibt u. E. für die Tatsache, daß bei der Bromierung des salzsauren Ekgonidins das Hydrobromid einer Verbindung entsteht, die je ein Chlor- und Bromatom im Kern enthält, nur noch eine Erklärung — eine Erklärung, die es zugleich verständlich macht, daß nicht auch das Hydrobromid des Ekgonidins Brom im Kern aufzunehmen vermag: es muß — entgegen der neueren Auffassung über die Existenzfähigkeit solcher Verbindungen[1]) — bei der Einwirkung von Brom auf das Hydrochlorid eine sehr reaktionsfähige Verbindung von Brom und Chlor (Bromchlor BrCl?) entstehen, die sich an die Lückenbindung des Ekgonidins anlagert. Mit dieser Annahme in Einklang steht die Beobachtung, daß das Perbromid des Ekgonidin-hydrobromids, das auf keine Weise zu bewegen ist, Halogen aus der Sphäre des Stickstoffs an die Lückenbindung intramolekular abzugeben, glatt in das bromwasserstoffsaure Salz der Bromchlor-3,4-tropancarbonsäure-2 (V^2) übergeht, wenn man seine Eisessiglösung *unter Zusatz von Salzsäure* erwärmt und damit die Bildung von „Bromchlor" ermöglicht.

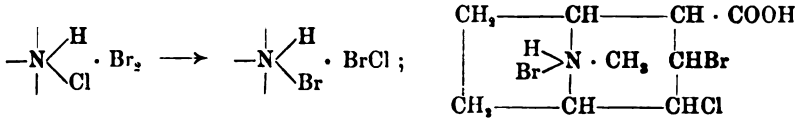
[1]) Ephraim, Anorganische Chemie, S. 296 (1922).

[2]) Die Verteilung von Brom und Chlor auf die Kohlenstoff-Atome 3 und 4 des Tropan-Ringsystems ist vorläufig willkürlich vorgenommen.

Digitized by Google

Die von uns gegebene Erklärung für die Entstehung des Einhornschen Salzes steht in Widerspruch zu einer Angabe[1]) dieses Forschers; nach ihm soll aus dem Hydrochlorid und dem Hydrobromid des Ekgonidins dasselbe Perbromid entstehen; es soll als Perbromid des *brom*wasserstoffsauren Salzes aufzufassen sein, da es — auf beiden Wegen hergestellt — bei der Abspaltung des locker gebundenen Broms durch Wasser oder Essigester immer Ekgonidin-hydrobromid liefere. Einhorns Angabe ist irrtümlich. Schon die eingangs erwähnte Tatsache, daß nur das Perbromid des salzsauren Ekgonidins, nicht aber das des bromwasserstoffsauren Salzes beim Erwärmen mit Eisessig in die kernhalogenierte Verbindung übergeht, ist beweisend für die Verschiedenheit beider Substanzen. In der Tat entsteht auch bei der Zersetzung des aus dem salzsauren Salz gewonnenen Perbromids nicht lediglich *brom*wassersaures Ekgonidin — wie aus dem Perbromid des Hydrobromids — sondern daneben immer in erheblicher Menge Ekgonidin-hydrochlorid. Durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat lassen sich beide Salze nebeneinander deutlich nachweisen. Die Bildung des Hydro*bromids* aus dem Perbromid des *salz*sauren Salzes ist lediglich dem Umstande zuzuschreiben, daß bei der Zersetzung dieses Perbromids mit den von Einhorn angewandten Mitteln immer freier Bromwasserstoff gebildet wird, der die teilweise Überführung des Ekgonidin-hydrochlorids in das -hydrobromid bewirkt. Schließt man bei der Entbromung des genannten Perbromids die Möglichkeit der Bildung von Bromwasserstoff aus, indem man das Halogen durch Behandlung mit „molekularem" Silber entfernt, so hinterbleibt reines Ekgonidin-hydrochlorid frei von bromwasserstoffsaurem Salz.

In dieser Tatsache liegt zugleich der Beweis dafür, daß das Perbromid des salzsauren Salzes tatsächlich als solches vorliegt und nicht etwa im Sinne des nachstehenden Schemas in ein ge-



mischtes Perhalogenid des Hydrobromids übergegangen ist. Es erscheint aber naheliegend anzunehmen, daß der intramolekularen

[1]) B. 20, 1227 (1887).

Digitized by Google

Anlagerung von „Bromchlor" an die Lückenbindung eine Umbildung des Perbromids in der durch das Schema gekennzeichneten Weise vorausgeht. Diese Umlagerung des Perbromids und die „innere Halogenierung" erfolgen beim Erwärmen der Eisessiglösung. Die Anwesenheit eines zweiten Moleküls Brom ist dazu nicht erforderlich; sie ist aber günstig, weil beim Abdunsten des Lösungsmittels das schwer lösliche Perbromid der kernhalogenierten Verbindung leicht ausgeschieden wird. Auf Grund dieser Ermittlung über die Zusammensetzung und den Bildungsprozeß des Einhornschen Salzes konnten wir das Darstellungsverfahren derart abändern, daß wir Ausbeuten von über 80 Proc. der Theorie erhielten (vgl. im Versuchsteil).

Das für unsere Untersuchung nötige Ekgonidin wurde uns in sehr entgegenkommender Weise von der *Chininfabrik Braunschweig* zur Verfügung gestellt.[1]) Die Reinigung des Rohprodukts nach der von Einhorn angegebenen Methode — Fällen der methylalkoholischen Lösung der freien Base mit Äther — erwies sich als ungeeignet. Das Verfahren kommt nur für ein schon fast reines Produkt in Frage, nicht aber für das bei der technischen Kokainfabrikation abfallende erheblich verunreinigte Material. Dieses reinigt man am besten über die Hydrohalogenide. Wiederholtes Umkrystallisieren der Salze führt nur sehr langsam zum Ziel und ist mit ganz erheblichem Materialverlust verbunden. Dagegen gelingt es, in glatter Operation von der Rohbase über das Perbromid zu ihrem reinen Hydrobromid zu gelangen (vgl. folgende Seite). Etwas umständlicher ist die Reinigung des Hydrochlorids über den Äthylester nach Willstätter[2]); auch sie führt zu einem Material von ausgezeichneter Reinheit. Zweckmäßig entfernt man bei Anwendung dieses Verfahrens einen Teil der technischen Verunreinigungen schon bei der Gewinnung des rohen Hydrochlorids durch Tierkohle:

30 g Rohbase werden mit wenig Wasser angerührt und mit 50 ccm einer mäßig verdünnten Salzsäure (ein Teil Wasser auf ein Teil Säure) versetzt. Die Lösung wird so lange mit Tierkohle auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine filtrierte Probe nur noch einen schwach gelblichen Schimmer zeigt. Man filtriert alsdann und dampft auf dem Wasserbade im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird fein zerrieben und nochmals im Vakuum scharf getrocknet. Das so erhaltene rohe Hydrochlorid schmilzt bei etwa 230° (statt 242°); die weitere Behandlung ist von Willstätter eingehend beschrieben.

Perbromid des Ekgonidin-hydrobromids.

10 g Rohbase werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einigen Kubikzentimetern Bromwasserstoff-Eisessig versetzt.

[1]) Wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle nochmals dafür unseren verbindlichen Dank auszusprechen.

[2]) A. 317, 234 (1901).

Digitized by Google

Zu der Lösung gibt man einen kleinen Überschuß an Brom (etwa 3,5 ccm). Aus dem heiß werdenden Gemisch scheidet sich bald das *Perbromid* ab; es verwittert beim Trocknen auf Ton oder über Kali. Bei vorsichtigem Arbeiten läßt es sich aus Eisessig oder Nitrobenzol umkrystallisieren.

Schmelzp. 154° unter Zersetzung. — 0,1415 g Subst.: 0,1952 g AgBr.
$C_9H_{14}O_2NBr_3$ Ber. Br 58,78 Gef. Br 58,71.

Beim Erwärmen seiner Eisessiglösung bleibt das Perbromid unverändert; beim Kochen mit Wasser oder Alkohol gibt es — entsprechend den Angaben Einhorns — leicht ein Molekül Brom wieder ab. Viel glatter aber läßt sich die Entbromung durch Verreiben mit Aceton bewirken (Abzug!). Dabei löst sich das Perbromid zunächst mit rotbrauner Farbe auf; bevor jedoch noch völlige Lösung erfolgt ist, scheidet sich bereits das farblose Ekgonidin-hydrobromid aus. Man läßt das warm gewordene Reaktionsgemisch erkalten, saugt ab und wäscht wiederholt mit warmem Aceton nach. Es hinterbleibt reines Hydrobromid vom Schmelzp. 222°.

0,1144 g Subst.: 0,0865 g AgBr.
$C_9H_{14}O_2NBr$ Ber. Br 32,26 Gef. Br 32,18.

Perbromid des Ekgonidin-hydrochlorids.

4 g salzsaures Ekgonidin werden unter Erwärmen in 4 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit 1,6 ccm Brom versetzt. Bei 12stündigem Stehen scheidet sich — zuweilen erst beim Anreiben — das gelbrote Perbromid aus. Es schmilzt unscharf bei 122°. Beim Behandeln mit Aceton verhält es sich wie das oben beschriebene Perbromid auch; dabei entsteht Ekgonidin-hydrobromid neben dem -hydrochlorid. Löst man das Gemisch in Wasser und versetzt tropfenweise mit Silbernitratlösung, so fällt zuerst gelbes Silberbromid, später weißes Chlorsilber. Die Entbromung der Perbromids mit Silber dagegen führt zu reinem salzsauren Ekgonidin. Zu dem Zweck suspendiert man das Perbromid in Wasser und schüttelt in einem Zylinder mit Silberpulver, das oxydfrei sein muß, gut durch. Die wäßige Flüssigkeit ist zuerst rotbraun gefärbt, nimmt dann einen schmutziggrünen Farbton an und wird schließlich farblos. Ist dieser Punkt erreicht, so filtriert man und dampft unter Umrühren auf dem Wasserbade ein; den Rückstand befeuchtet man mit Aceton und dampft nochmals ab. Das auf diesem Wege

Digitized by Google

gut trocken zu erhaltende Produkt ist nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein (Schmelzp. 242°). Das Perbromid geht beim Erwärmen mit Eisessig in das anschließend beschriebene bromwasserstoffsaure Salz der kernhalogenierten Verbindung über. Ein Teil des Perbormids bleibt dabei unverändert; vollständige Umwandlung findet auch bei stundenlangem Erhitzen der Lösung nicht statt.

Brom-3-chlor-4-tropancarbonsäure-2-Hydrobromid.[1])

40 g salzsaures Ekgonidin werden in einem Kolben mit aufgeschliffenem Kühler in 35 ccm Eisessig suspendiert und unter Umschütteln allmählich mit 21,3 ccm Brom (2 Mol.) versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und erstarrt bald zu einem Brei des oben beschriebenen Perbromids. Man erwärmt dann bei aufgesetztem Kühler anfangs sehr gelinde und steigert die Temperatur allmählich bis auf 90°. Nach 1 Stunde wird der Kolbeninhalt in flache Schalen gegossen. Das Reaktionsgemisch läßt man zur Verdunstung des Eisessigs mehrere Stunden stehen; dabei krystallisiert langsam das dunkel braunrot gefärbte Perbromid der kernhalogenierten Verbindung in schönen, zu Drusen vereinigten Krystallen heraus. Nachdem die Hauptmenge des Eisessigs abgedunstet ist, versetzt man mit Aceton. Beim Verrühren mit diesem Agens erfolgt, meistens plötzlich einsetzend, unter starker Bildung von Bromwasserstoff und Bromaceton Lösung des Perbromids. Direktes Sonnenlicht ist dabei zu vermeiden, da sonst in sehr stürmischer Reaktion weitgehende Zersetzung eintritt. Die braunrote Acetonlösung entfärbt sich rasch unter Ausscheidung des weißen Chlorbromtropancarbonsäure-N-hydrobromides. Nach einigem Stehen saugt man ab und wäscht mit Aceton oder Eisessig nach. Der Stoff wird auf dem Wasserbade getrocknet und schmilzt roh bei 186—189°. Ausbeute aus 40 g reinem Ekgonidin-hydrochlorid (krystallwasserhaltig) 54 g, d. h. etwa 82,5 Proc. d. Th.

Das Salz ist in absolutem Alkohol oder Eisessig nur mäßig löslich. Setzt man dem Eisessig einige Tropfen Wasser zu, so steigt die Löslichkeit so erheblich, daß der Stoff sich aus der Mischung umkrystallisieren läßt. Doch muß längeres Kochen vermieden werden, da dabei Halogenabspaltung eintritt. Am besten verfährt man zur Gewinnung des reinen Salzes so, daß man das Rohprodukt in wenig heißes Wasser einträgt und

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 89.

Digitized by Google

in die Lösung bis zur Entfärbung Schwefeldioxyd einleitet. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in farblosen Säulen oder in dicken Platten aus. Diese enthalten Krystallwasser, das aber bereits beim Waschen mit Aceton abgegeben wird. Das reine Salz schmilzt bei 194°.[1])

0,1347, 0,1816, 0,1799 g Subst.: 0,1470, 0,1988, 0,1949 g CO_2, 0,0502, 0,0665, 0,0651 g H_2O. — 0,3083 g Subst.: 9,0 ccm N (755,5 mm, 20,5°). — 0,0933, 0,1453, 0,0824, 0,2271, 0,1850 g Subst.: 0,1338, 0,2073, 0,1186, 0,3224, 0,2649 g Halogensilber.

$C_9H_{14}O_2NClBr_2$	Ber. C 29,72	H 3,86	N 3,86
	Gef. „ 29,78, 29,86, 29,44	„ 4,20, 4,10, 4,05	„ 4,10.

Halogensilber ber. für

$C_9H_{14}O_2NClBr_2$:	0,1332,	0,2077,	0,1176,	0,3242,	0,2641.
$C_9H_{14}O_2NBr_3$ (Einhorn):	0,1290,	0,2010,	0,1139,	0,3138,	0,2556.
Gef. AgHal:	0,1338,	0,2073,	0,1186,	0,3224,	0,2649.

0,3224 g AgHal lieferten im Chlorstrom: 0,2690 g AgCl. Ber. 0,2673 (für die Formel Einhorns 0,2461).

Beim Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure wird das Salz verändert; es geht dabei allmählich in das weiter unten beschriebene N-Hydrochlorid der Brom-3-chlor-4-tropancarbonsäure-2 über. Mit dieser Umwandlung hängt es zusammen, daß das Hydrobromid mit Platinchlorwasserstoffsäure und Goldchlorid keine einheitlichen Doppelsalze gibt; sie sind immer durch die entsprechenden Salze des Hydrochlorids verunreinigt.

Brom-3-chlor-4-tropancarbonsäure-2.

3,635 g des vorstehend beschriebenen reinen Bromids werden bei Zimmertemperatur mit etwas Wasser bis zur Auflösung geschüttelt. Dann fügt man die berechnete Menge Silbercarbonat ($^1/_2$ Mol. = 1,379 g) hinzu. Es entweicht sofort lebhaft Kohlendioxyd. Man schüttelt bis zum Aufhören der Gasentbindung wiederholt durch und filtriert vom Halogensilber ab. Die trübe Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis etwas kolloidal gelöstes Chlorsilber ausgeflockt ist. Nach nochmaliger Filtration dampft man unter ständigem Umrühren auf dem Wasserbade ein. Es hinterbleibt ein krystalliner Rückstand, der kaum gebräunt sein darf. Man befreit ihn von der Verunreinigung durch Verrühren mit heißem absoluten Alkohol, das man so lange fortsetzt, bis der Schmelzpunkt scharf bei 168° liegt. Bei der Operation muß ein Überschuß an Silber-

[1]) Einhorn: 187°. B. 23, 2874 (1890).

Digitized by Google

carbonat vermieden werden, da sonst Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Kern erfolgt; in solchen Fällen tritt beim Eindampfen der wäßrigen Lösung der Base immer der Geruch des von Einhorn beschriebenen Dihydrobenzaldehyds auf.

Die freie Base ist in Alkohol schwer, in Benzin oder Benzol unlöslich. In Eisessig löst sie sich in der Wärme leicht auf, krystallisiert aber beim Erkalten nicht wieder aus. Mit Bromwasserstoffsäure liefert sie das oben beschriebene Hydrobromid, mit Chlorwasserstoff das unten geschilderte salzsaure Salz. Aus diesem kann man sie mit der entsprechenden Menge Silbercarbonat ebenfalls bereiten. Auch durch ätzende oder kohlensaure Alkalien, durch Natriumacetat oder -azid wird sie aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt; es gelingt aber mit diesen Agenzien nicht, sie frei von anorganischen Beimengungen zu erhalten.

0,1785 g Subst.: 0,2500 g CO_2, 0,0697 g H_2O. — 0,1733, 0,1088 g Subst.: 0,2014, 0,1365 g Hal.-Silber.

$C_9H_{13}O_2NBrCl$	Ber. C 38,23	H 4,60	Hal.-Silber	0,2031, 0,1275.
	Gef. „ 38,20	„ 4,37	„	0,2014, 0,1265.

Brom-3-chlor-4-tropancarbonsäure-2-N-hydrochlorid.

Das Salz entsteht leicht aus der freien Base und wenig verdünnter Salzsäure. In der Krystallform ist es von dem entsprechenden Hydrobromid nicht zu unterscheiden. Aus diesem bildet es sich bei wiederholtem Umkrystallisieren mit verdünnter Salzsäure. Wie das Hydrobromid läßt es sich aus wenig verdünntem Eisessig umlösen, während es in absolutem Alkohol schwer löslich ist. Es schmilzt bei 214°.

0,2001 g Subst.: 0,2497 g CO_2, 0,0832 g H_2O. — 0,1891, 0,1896 g Subst.: 0,2808, 0,2822 g Hal.-Silber.

$C_9H_{14}O_2NCl_2Br$	Ber. C 33,93	H 4,39	Hal.-Silber	0,2800, 0,2820
	Gef. „ 34,04	„ 4,65	„	0,2808, 0,2822.

Das *Chloroplatinat* erhält man aus dem Hydrochlorid durch kurzes Aufkochen seiner wäßrigen Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure. Es scheidet sich beim Erkalten in schönen gelbroten Krystallen aus, die sich aus verdünnter Salzsäure umlösen lassen und bei 250° unter Zersetzung schmelzen.

0,1432 g Subst.: 0,1164 g CO_2, 0,0401 g H_2O.

$(C_9H_{14}O_2NCl_2Br)_2.PtCl_4$	Ber. C 22,15	H 2,87
	Gef. „ 22,17	„ 3,13.

Digitized by Google

Das *Chloroaurat*, entsprechend dargestellt, krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in gelben Nadeln oder Schuppen vom Schmelzp. 214°.

0,1912 g Subst.: 0,0597 g Au.

$C_9H_{14}O_2NCl_2Br.AuCl_3$ Ber. Au 31,67 Gef. Au 31,22.

Überführung des Brom-3-chlor-4-tropancarbonsäure-N-hydrobromids in Ekgonidin-hydrohalogenide.

8,5 g Zinnchlorür werden in 20 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit 9 g des kernhalogenierten Hydrobromids verrieben. Dabei tritt starke Erwärmung auf. Man erhitzt alsdann 2 Stunden im Wasserbade. Das Salz geht allmählich in Lösung. Nach dem Erkalten krystallisiert ein farbloses Zinndoppelsalz aus, das bei 281° unter Zersetzung unscharf schmilzt. Es wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Da auch die Mutterlauge noch erhebliche Mengen des Reaktionsproduktes enthält, entzinnt man auch diese. Die entzinnten Lösungen werden vorsichtig eingedampft, die Rückstände mit Aceton gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sie bestehen aus einem Gemenge von chlor- und bromwasserstoffsaurem Ekgonidin. Zur sicheren Identifizierung wird das Salzgemisch durch Schütteln seiner wäßrigen Lösung in die freie Base übergeführt. Diese erhält man — wie schon von Einhorn angegeben — durch Lösen in Methylalkohol und Wiederausfällen mit Äther in Form weißer Nadeln vom Schmelzp. 235°. Die salzsaure Lösung der reinen Base liefert mit Gold-chlorwasserstoffsäure ein *Goldsalz* vom Schmelzp. 194°.[1])

0,0749 g Subst.: 0,0580 g CO_2, 0,0177 g H_2O.

$C_9H_{14}O_2NCl.AuCl_3$	Ber. C 21,30	H 2,76
	Gef. „ 21,12	„ 2,65.

Die vorstehende Arbeit wurde mit Mitteln ausgeführt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt hatte. Wir sprechen ihr für diese Hilfe unseren verbindlichen Dank nochmals aus.

[1]) Merck (B. 19, 3003 [1886]), der das Salz bereits in Händen hatte, gibt keinen Schmelzpunkt an.

(Geschlossen am 2. Februar 1926.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.]

Hochpolymere Verbindungen.

7. Mitteilung.[1])

Über das Dicyclopentadien und weitere polymere Cyclopentadiene;

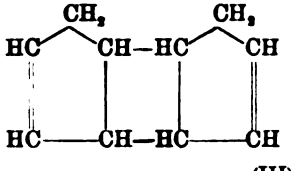
von *H. Staudinger* und *H. A. Bruson.*[2])

Mit 1 Figur im Text.

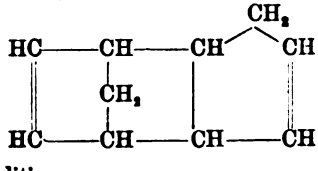
(Eingelaufen am 22. Januar 1926.)

Für das Dicyclopentadien kommen bekanntlich 3 Formeln in Betracht: Die erste von Krämer und Spilker[3]) vorgeschlagene, bei der sich 2 Moleküle in 1,2-Stellung vereinigt haben, die zweite wurde vor einiger Zeit von H. Wieland[4]) diskutiert, hier hat sich ein Molekül in 1,4-Stellung und ein anderes in 1,2-Stellung angelagert; weiter könnte die Anlagerung beider Moleküle in 1,4-Stellung erfolgen.

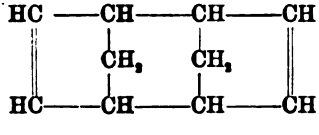
(I) 1,2 Addition.



(II) Partiell 1,4 Addition.



(III) 1,4 Addition.



[1]) 6. Mitteilung Helv. VIII, 306 (1925).

[2]) Vgl. H. A. Bruson, Dissertation, Zürich 1925; ferner die gleichzeitig erschienene Arbeit von H. Wieland und Franz Bergel, A. 446, 13 (1925).

[3]) Vgl. Krämer und Spilker, B. 29, 558 (1896),

[4]) Vgl. H. Wieland, B. 39, 1492 (1906); diese Formulierung verdient auf Grund von Versuchen von Diels, Blom und Koll über die Addition von Azoestern und Cyclopentadien, A. 443, 242 (1925) erneut Beachtung.

Digitized by Google

Von diesen Formulierungen halten wir die erste für richtig, denn nur diese kann die gleichartige Anlagerung mehrerer Cyclopentadienmoleküle unter Bildung der nachher beschriebenen höher polymeren Cyclopentadiene erklären; weiter macht sie auch den leichten Zerfall des Dicyclopentadiens, wie auch der polymeren Cyclopentadiene verständlich, denn bekanntlich haben Vierringe besonders große Tendenz, in zwei ungesättigte Verbindungen zu zerfallen. Die besondere Labilität des Vierringes in dem ungesättigten Dicyclopentadien im Vergleich zum gesättigten Tetrahydro-dicyclopentadien ist, wie in einer früheren Arbeit auseinandergesetzt[1]), durch die besondere Anordnung der Doppelbindung bedingt.

Nach der ersten Formulierung sollten Strukturisomere neben Stereoisomeren vorhanden sein, die andern Formeln ließen dagegen nur Stereoisomere erwarten; es ist auffallend, daß solche Isomerie bisher nie beobachtet worden ist. In der früheren Arbeit wurde zwar angegeben, daß im käuflichen Dicyclopentadien ein Strukturisomeres vorhanden sei von tieferem Schmelzpunkt, aber bei der genauen Nachprüfung konnte dieses nicht aufgefunden werden, und wir vermuten, daß auch damals nur ein Dicyclopentadien vorlag, dessen Schmelzpunkt durch geringe Mengen von Tricyclopentadien erniedrigt war.[2])

Um ein isomeres Dicyclopentadien aufzufinden, erhitzten wir es längere Zeit auf höhere Temperatur, wobei wir die Bildung der nachher beschriebenen höheren Polymeren beobachteten. Weiter suchten wir Cyclopentadien unter anderen Bedingungen zu polymerisieren, z. B. unter Zuhilfenahme von Katalysatoren und fanden dabei das in der folgenden Arbeit beschriebene Polycyclopentadien; ein weiteres dimeres Cyclopentadien konnten wir aber nie erhalten.

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution des Dicyclopentadiens zu gewinnen, die ja im Grunde, worauf auch Wieland und Bergel hinweisen, noch nicht definitiv geklärt ist, untersuchten wir die Oxydation, speziell die Einwirkung von Ozon auf Dihydrodicyclopentadien aufs neue; über einige

---

[1]) Vgl. Staudinger u. A. Rheiner, Helv. VII, 23 (1924).

[2]) H. Wieland u. Fr. Bergel kommen zu demselben Ergebnis und weisen auf die hohe Gefrierpunktskonstante des Dicyclopentadiens hin.

Digitized by Google

der Beobachtungen ist schon berichtet.[1]) Bei der Spaltung des Ozonids des Dihydrodicyclopentadiens konnten mittlerweile krystallisierte Produkte erhalten werden, deren Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist. Bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure entstand als einzig faßbares Oxydationsprodukt Oxalsäure, ebenso auch mit verdünnter 2n-Säure, dabei entwickelten sich nebenher reichliche Mengen von Blausäure.[2])

Über das Tri-, Tetra-, Penta- und Hexacyclopentadien.

Kronstein[3]) beobachtete, daß bei höherem Erhitzen von Cyclopentadien bzw. Dicyclopentadien weitere Polymerisation eintritt. M. Weger[4]) gab an, daß hier eine Reihe höherer Polymerisationsprodukte vorliegen; von H. Staudinger und A. Rheiner[5]) konnten dann aus dem Gemisch ein Tri-, Tetra- und Poly-cyclopentadien, letzteres unrein, isoliert werden. Es wird dabei angenommen, daß bei der Polymerisation ein Gemisch von Strukturisomeren und Stereoisomeren entsteht und daß deshalb die Isolierung einheitlicher Produkte mit Schwierigkeiten verbunden ist. Solche Isomere sollten natürlich bei dem Tricyclopentadien und bei höheren Polymerisationsprodukten in noch größerer Zahl als bei dem Dicyclopentadien vorhanden sein. Dies ist aber merkwürdigerweise nicht der Fall; bei richtigem Aufarbeiten erhält man sofort die Polymerisationsprodukte als einheitliche Stoffe von scharfem Schmelzpunkt. Es ist also auffallend, daß die weitere Anlagerung von Cyclopentadienmolekülen an das Dicyclopentadien nur in einer Richtung verläuft, daß man also bei der weiteren Polymerisation dieselbe Beobachtung macht wie bei der Bildung des Dicyclopentadiens.

Die einzelnen Polymerisationsprodukte lassen sich durch fraktionierte Destillation im absoluten Vakuum und Krystallisation leicht trennen und rein darstellen; das erste Verfahren führt zur Isolierung des Tricyclopentadiens, das Tetra-, Penta-

[1]) H. Staudinger, B. 58, 1094 (1925).

[2]) Cyanwasserstoff ist bei der Oxydation organischer Verbindungen mit Salpetersäure schon häufig beobachtet worden. Vgl. Hantzsch, A. 222, 65 (1884).

[3]) Vgl. Kronstein, B. 35, 4151 (1902).

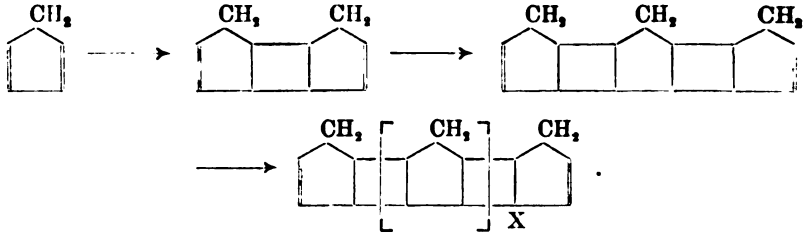
[4]) Vgl. M. Weger, Z. Ang. 22, 345 (1909).

[5]) Vgl. H. Staudinger u. A. Rheiner, Helv. VII, 26 (1924).

Digitized by Google

und Polycyclopentadien zeigen große Unterschiede in der Löslichkeit, die eine Trennung ermöglichen. Das Tetracyclopentadien ist in vielen organischen Lösungsmitteln in der Kälte leicht löslich, während das Pentacyclopentadien in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln nur in der Hitze sich auflöst, in der Kälte sich als gallertiger Niederschlag ausscheidet. Das Polycyclopentadien endlich ist völlig unlöslich.

Beim Erhitzen entpolymerisieren sich sämtliche Produkte zu Cyclopentadien, und sämtliche lassen sich mit konz. Salpetersäure oxydieren, das ganz unlösliche Polycyclopentadien wird dabei am langsamsten angegriffen. Bei dem Tri- und Tetracyclopentadien lassen sich durch Reduktion zwei Doppelbindungen nachweisen[1]), was dafür spricht, daß auch hier die weitere Polymerisation analog der des Cyclopentadiens zu dem Dicyclopentadien erfolgt ist, so daß man die Produkte folgendermaßen formulieren kann; dabei ist natürlich die Lage der Doppelbindungen und die räumliche Anordnung unsicher.



Die Eigenschaften der verschiedenen polymeren Cyclopentadiene sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt. (Tabelle S. 101.)

Unlösliches Polycyclopentadien = Hexacyclopentadien.

Es bleibt zum Schluß noch die Frage nach der Konstitution des unlöslichen Polycyclopentadiens zu diskutieren. Dieses stellt nach dem Reinigen ein weißes Pulver dar, das sich bei 370° unter Abspaltung von Cyclopentadien zersetzt. Nach dem äußeren Aussehen könnte es mit dem Polyoxymethylen verglichen werden, mit dem es auch die Unlöslichkeit gemeinsam hat, weiter zerfallen beide Polymeren beim Erhitzen in die

[1]) Die Hydrierung des Pentacyclopentadiens wurde bisher nicht durchgeführt.

Digitized by Google

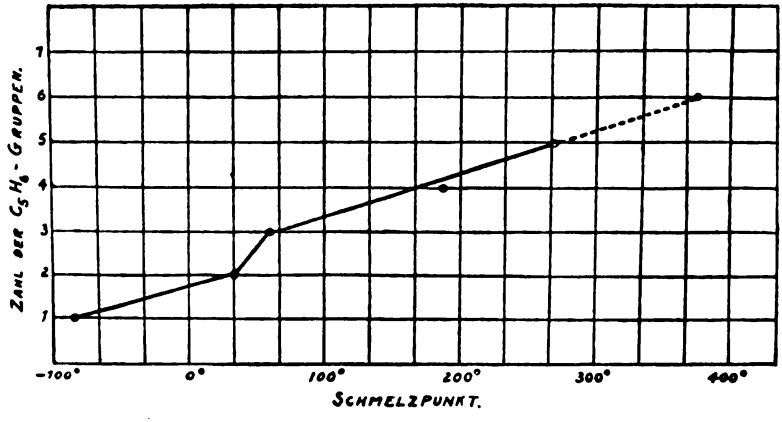
Verbindung	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in org. L. m.	Krystallisation	Verhalten gegen konz. Salpetersäure	Verhalten gegen Brom	Verhalten beim Erhitzen
Cyclopentadien	−85°	40° bei 760 mm	leicht lösl.	krystallisiert	heftig oxydiert	2 Br_2	—
Dicyclopentadien	32°	69° bei 12 mm	„ „	krystallisiert gut	oxydiert	rasch 1 Br_2	sehr leicht
Dihydrodicyclopentadien	57°	78° bei 13 mm	„ „	krystallisiert	„	1 Br_2	schwer
Tetrahydrodicyclopentadien	77°	185° bei 723 mm	„ „	„	beständig	gesättigt	sehr schwer
Tricyclopentadien	60°	105° bei 3 mm	„ „	„	oxydiert	2 Br_2	leicht
Tetrahydrotricyclopentadien	43°	destilliert	„ „	„	beständig	gesättigt	schwer[1])
Tetracyclopentadien	etwa 190°	160° bei 1 mm	leicht in Benzol	klein krystallisiert	oxydiert	1 Br_2	leicht
Tetrahydrotetracyclopentadien	202°	destilliert	leicht in Benzol	klein krystallisiert	beständig	gesättigt	schwer
Pentacyclopentadien	etwa 270°	sublimiert im Hochvakuum	schwer lösl. in Benzol	undeutlich krystallisiert	oxydiert	—	leicht
Unlösliches Polycyclopentadien	etwa 373°	sublimert nicht, sondern Zersetzung	völlig unlösl.	scheinbar amorph	langsam oxydiert	—	mäßig leicht

[1]) Über die Ursachen der großen Beständigkeit der hydrierten Produkte im Vergleich zu den unhydrierten vgl. Staudinger u. Rheiner, Helv. VII, S. 23 (1924).

Digitized by Google

Monomeren; nur findet die Entpolymerisation des Polyoxymethylens bedeutend leichter und glatter statt als die des Polycyclopentadiens.

Man könnte nun versuchen, ähnlich wie beim Polyoxymethylen Einblick[1]) in die Konstitution dadurch zu erlangen, daß man Spaltstücke herstellt, aus deren Größe man auf die Mindestgröße des Moleküls in dem Polycyclopentadien schließen kann; dies war aber bisher nicht möglich. Eine Vorstellung über die Molekülgröße läßt sich aber durch Vergleich der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Polycyclopentadiene erhalten. Trägt man z. B. die Schmelzpunkte in ein Koordinatensystem als Funktion des Molekulargewichtes ein, so zeigt sich, daß beide Größen in sehr einfacher Weise in Beziehung stehen. Die einzelnen Punkte liegen fast auf einer geraden Linie, und durch Extrapolieren findet man, daß das bei 370° schmelzende Polycyclopentadien 6-, höchstens 7 fach polymer ist; also ist es hier nicht notwendig, einen ähnlich hohen Polymerisationsgrad anzunehmen wie bei dem Polyoxymethylen, um die Eigenschaften des Hochpolymeren zu erklären.



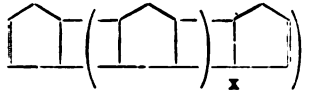
Zu demselben Ergebnis führt auch ein Vergleich der Löslichkeit der verschiedenen Cyclopentadiene, die auf obiger Tabelle angegeben ist. Diese nimmt mit steigendem Molekulargewicht stark ab, so daß ein Hexacyclopentadien völlig unlöslich sein muß. Es ist natürlich möglich, daß das unlösliche Polycyclo-

[1]) Vgl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. VIII, 42 (1925).

Digitized by Google

pentadien ein Gemisch ist von Hexacyclopentadien und höheren Polymeren und daß sich dieses Gemisch infolge der Unlöslichkeit nicht mehr trennen läßt; aber immerhin ist es wichtig, daß durch den Vergleich etwas über den Mindestgrad der Polymerisationsstufe ausgesagt werden kann.

Bei dem in der nächsten Arbeit beschriebenen kolloidlöslichen Polycyclopentadien ist die Polymerisationsstufe eine höhere, und die Zusammensetzung beider Produkte kann durch folgende Formeln wiedergegeben werden.



Unlösliches Polycyclopentadien, wobei x relativ klein ist.

Colloid. lösliches Polycyclopentadien, wobei y viel größer ist, mindestens 20.

Die verschiedenen polymeren Cyclopentadiene wurden im Laboratorium von Herrn Professor Scherrer durch Herrn Ott röntgenspektrographisch untersucht mit dem Resultat, daß auch das unlösliche Polycyclopentadien krystallisiert ist. Auffallend ist, daß Tetra-, Penta- und Polycyclopentadien das gleiche Röntgenspektrum geben; danach ist die Anordnung des Krystallgitters eine gleiche, und wenn dieses Resultat durch weitere genauere Untersuchungen bestätigt werden sollte, so würde es zeigen, daß die röntgenspektrographische Untersuchung für die Festlegung der chemischen Moleküle nicht brauchbar ist. Sie gibt nur einen Einblick in die Gitteranordnung; die Elementarbausteine des Krystallgitters werden in vielen Fällen mit dem chemischen Molekül identisch sein, aber notwendig ist dies nicht.[1])

Experimenteller Teil.

Dicyclopentadien.[2])

Wie schon früher nachgewiesen[3]), nimmt Dicyclopentadien nur ein Molekül Brom rasch auf, das zweite langsam; krystalli-

[1]) Über diese von Herrn Dipl.-Fachlehrer S. Ott im Laboratorium von Herrn Professor Scherrer unternommene Untersuchung wird derselbe noch ausführlich an anderer Stelle berichten.

[2]) Über die Fraktionierung des Dicyclopentadiens unter Nachweis, daß ein isomeres Produkt nicht besteht, vgl. die Dissertation von H. A. Bruson, Zürich 1925.

[3]) Vgl. H. Staudinger u. A. Rheiner, a. a. O.

Digitized by Google

sierte Additionsprodukte konnten bisher nicht erhalten werden. Auffallend ist die Einwirkung von Brom in Eisessiglösung; dabei fällt ein tiefblauer, unlöslicher Körper aus, der bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen unter Abspaltung von Bromwasserstoff sich zersetzt und den Eindruck eines hochmolekularen Produktes macht. Nach der Analyse hat sich 1 Mol. Essigsäure an der Reaktion beteiligt und es ist ein Acetylrest in das Produkt eingetreten.

$C_{10}H_{11}CH_2COBr$	Ber. C 56,91	H 5,14	Br 31,58	O 6,32
	Gef. „ 56,69	„ 4,84	„ 33,12	„ 5,25.

Ähnliche Produkte werden auch bei Gegenwart von Ameisensäure und Propionsäure erhalten, ferner entstehen auch bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Cyclopentadien bei -80^0 tiefblaue hochpolymere Reaktionsprodukte. Die nähere Untersuchung aller dieser Verbindungen steht noch aus.

Dihydro-dicyclopentadien.

Durch Reduktion von Dicyclopentadien nach der früheren Vorschrift.[1]) Der Siedepunkt ist dort aus Versehen falsch angegeben, 103—105°, wir fanden ihn 74—75° bei 12 mm, zweites Präparat 78—80° bei 13 mm; Schmelzp. 57° aus Methylalkohol.[2]) Das rohe Dihydroprodukt ist leicht durch etwas Tetrahydroprodukt verunreinigt; durch langes Kochen mit konz. Salpetersäure wird das Dihydroprodukt gelöst, das Tetrahydroprodukt bleibt unangegriffen zurück und kann so als Verunreinigung erkannt werden.

Dihydro-dicyclopentadien-dibromid.

Durch Einwirkung von Brom in Eisessig. Hier tritt zum Unterschied von Dicyclopentadien keine Blaufärbung ein, sondern es entsteht das normale, mittlerweile auch von Wieland und Bergel beschriebene Additionsprodukt, Schmelzp. 65° aus Methylalkohol.

Verhalten des Dicyclopentadiens beim Erhitzen.

Beim Erhitzen von Dicyclopentadien auf Temperaturen unterhalb 125° wird es nur wenig verändert. Eine Probe, die

[1]) Vgl. H. Staudinger u. A. Rheiner, Helv. VII, 27 (1924).

[2]) Vgl. Wieland u. Bergel, A. 446, 25 (1925), Siedep. 67—68° bei 14 mm, Schmelzp. 47°.

Digitized by Google

während zwei Wochen konstant auf 100° erhitzt wurde, war nachher flüssig und lieferte bei der Vakuumdestillation festes Dicyclopentadien und sehr wenig (etwa 2 Proc.) Tricyclopentadien. Je höher die Temperatur und die Dauer des Erhitzens, desto mehr bilden sich die höheren Polymeren.

A. Beim Erhitzen von Dicyclopentadien während 14 Stunden auf 150 bis 160° bilden sich:

Tricyclopentadien	etwa 40 Proc.
Tetracyclopentadien	„ 10 „
Pentacyclopentadien	„ 2 „
Polycyclopentadien . . .	weniger als 1 „
Unverändertes Dicyclopentadien	etwa 50 „

B. Beim Erhitzen während 22 Stunden auf 170—180°:

Tricyclopentadien	etwa 50 Proc.
Tetracyclopentadien	„ 30 „
Pentacyclopentadien	„ 5 „
Polycyclopentadien	„ 2—3 „
Unverändertes Dicyclopentadien	„ 10 „

C. Beim Erhitzen während 90 Stunden auf 200°:

Tricyclopentadien	etwa 25 Proc.
Tetracyclopentadien	„ 45 „
Pentacyclopentadien	„ 10 „
Polycyclopentadien	„ 15 „
Unverändertes Dicyclopentadien .	„ 5 „

Zum Aufarbeiten wurde folgendermaßen verfahren: Der Inhalt der Bombenröhren bildet nach dem Erhitzen eine feste Masse. Diese wurde in einem Anschützkolben im Vakuum erhitzt und so lange destilliert, bis das Di- und Tricyclopentadien übergegangen waren, also bis der Siedepunkt im absoluten Vakuum auf etwa 80—100° gestiegen war; das Destillat, ein Gemisch von Di- und Tricyclopentadien, läßt sich dann durch Destillation im Vakuum bei 10 mm leicht trennen; so wird das Tricyclopentadien sofort rein erhalten.

Aus dem Destillationsrückstand könnte das Tetracyclopentadien durch höheres Erhitzen im absoluten Vakuum abgetrennt werden, da es bei etwa 160—170° destilliert. Dabei tritt aber im unreinen Zustand leicht weitere Zersetzung ein, und besser geht man derart vor, daß man mit Äther das Tetracyclopentadien herauslöst, das Penta- und Polycyclopentadien

Digitized by Google

bleiben ungelöst, darauf wird das Pentacyclopentadien von dem Polycyclopentadien durch öfteres Auskochen mit Benzol und Xylol befreit.

Polycyclopentadien.

Zur Darstellung größerer Mengen des Polycyclopentadiens werden 136 g Dicyclopentadien etwa 90 Stunden auf 200° erhitzt. Das erhaltene Produkt wird im Soxhletapparat zuerst mit Petroläther und Äther, Benzol und Chloroform extrahiert, wodurch die niederen Polymeren entfernt wurden. Als Rückstand bleibt etwa 20 g Polycyclopentadien. Dieses ist in allen organischen Lösungsmitteln, auch in höher siedenden wie Nitrobenzol, Chinolin, Tetrachloräthan unlöslich. Die durch öfteres Extrahieren gereinigte Substanz stellt ein weißes oder schwachgraues Pulver dar, die bei ungefähr 373° unter Zersetzung schmilzt. Durch Kochen mit konz. Salpetersäure wird die Substanz sehr langsam angegriffen; Brom in Schwefelkohlenstoff wird nicht entfärbt.

Bei der Entpolymerisation unter Erhitzen entsteht wieder Cyclopentadien: 2 g Substanz wurden in einem Metallbad auf 500° erhitzt, das gebildete Cyclopentadien im Hochvakuum abdestilliert und in einer mit flüssiger Luft gekühlter Vorlage gesammelt. So wurde 1 g eines Kondensates erhalten, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig war, bei 40° siedete und Cyclopentadien darstellt. Zur Charakterisierung wurde dasselbe mit Zinnchlorid in Chloroform in das in der nächsten Arbeit beschriebene Polycyclopentadien übergeführt und letzteres durch die Blaufärbung mit Chlorwasserstoff weiter charakterisiert. In einem besonderen Versuch wurde noch nachgewiesen, daß bei der pyrogenen Zersetzung nicht etwa unter Ringaufspaltung Acetylen oder Methylacetylen entstehen, deren Bildung durch den Zerfall des Cyclopentadienringes bei der hohen Temperatur möglich gewesen wäre.

Pentacyclopentadien.

Das Pentacyclopentadien wurde in größerer Menge beim 90 stündigen Erhitzen von Dicyclopentadien auf 200° erhalten, ist aber hier nicht ganz rein. Das bei etwa 277° unscharf schmelzende Produkt ist schwach gelb gefärbt und scheinbar in kaltem Benzol löslich; es bilden sich aber dabei keine nor-

Digitized by Google

malen, sondern kolloide Lösungen. Bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode werden Werte erhalten, die zwischen $(C_5H_6)_{18}$—$(C_5H_6)_{40}$ liegen; in siedendem Chloroform erhält man dagegen für dieselbe Substanz das richtige Molekulargewicht = $(C_5H_6)_5$. Es zeigte sich dann, daß in Benzol in der Kälte keine Lösung vorlag, sondern die Substanz in Form einer sehr feinen Gallerte verteilt war. Bei reiner Substanz ist diese gallertige Ausscheidung sichtbar, bei der unreinen tritt aber eine so feine Verteilung der amorphen Substanz ein, so daß die Lösung den Eindruck einer kolloiden macht. Sie zeigt das Tyndallphänomen.

Das reine Pentacyclopentadien wird, allerdings in geringerer Ausbeute, bei 22 stündigem Erhitzen von Dicyclopentadien auf 170—180° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man es als weißes Pulver vom Schmelzp. 270°. Die Substanz ist außer in siedendem Benzol auch in Toluol, Xylol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Pyridin und Nitrobenzol in der Hitze löslich, in der Kälte dagegen sehr schwer. Interessant ist, daß sich aus sehr verdünnten Lösungen die Substanz als dicke Gallerte ausscheidet; wenn man z. B. etwa 0,1 g Substanz in 10 ccm heißem Nitrobenzol löst, so gelatiniert die Masse nach dem Abkühlen. In Äther, Äthyl- und Methylalkohol, in Petroläther ist das Produkt unlöslich.

0,0996 g Subst.: 0,3310 g CO_2, 0,0815 g H_2O. — Mol.-Gew. in Benzol ebullioskopisch (K = 26,7).

0,1020 g Subst. in 14 g Benzol, dT = 0,062°
0,1630 g „ „ 14 g „ , dT = 0,100°

Mol.-Gew. (nach Rast):

0,0108 g Subst. in 0,1610 g Campher, Δ = 8,4°
0,0050 g „ „ 0,1454 g „ , Δ = 4,0°.

$(C_5H_6)_5$ Ber. C 90,84 H 9,16 Mol.-Gew. 330
Gef. „ 90,64 „ 9,17 „ 313, 310, 320, 344.

Das Pentacyclopentadien wird von kochender Salpetersäure oxydiert, Brom wird entfärbt, doch wurde die Bromaufnahme nicht näher bestimmt. Beim Erhitzen zerfällt das Produkt wieder in Cyclopentadien, im Hochvakuum kann es dagegen ohne Zersetzung sublimiert werden.

Digitized by Google

Tetracyclopentadien.

Das Tetracyclopentadien kann man am besten bei etwa 22 stündigem Erhitzen von Dicyclopentadien (50 g) auf 170 bis 180° erhalten. Nach Abdestillieren von Di- und Tricyclopentadien im Hochvakuum wird das Tetracyclopentadien mit Äther extrahiert, dort ist es im Gegensatz zu der früheren Angabe leicht löslich. Zum Reinigen kann es im Hochvakuum destilliert werden, Siedep. 160—165° bei 1 mm, besser aber wird das Rohprodukt durch Behandeln mit Methylalkohol, in dem das Tetracyclopentadien unlöslich ist, von dem Tricyclopentadien völlig befreit und schließlich durch öfteres Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt. Dabei scheidet sich das Tetracyclopentadien mikrokrystallin aus und die Essigesterlösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von feinen Krystallen; doch sind die Gallerten hier lange nicht so konsistent wie bei dem Pentacyclopentadien. In der Löslichkeit steht das Tetracyclopentadien in der Mitte zwischen dem Penta- und Tricyclopentadien. In Benzol, Chloroform ist es schon in der Kälte leicht löslich, ebenso in Äther, auch in heißem Petroläther, doch ist die Löslichkeit darin geringer als die des Tricyclopentadiens. In Alkohol ist es wie das Pentacyclopentadien zum Unterschied vom Tricyclopentadien unlöslich, dagegen löst es sich viel leichter in heißem Essigester auf. Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol wie nach der Rastschen bestätigt

Mol.-Gew. (in Benzol kryosk., $K = 51$).

0,1155 g Subst. in 17,13 g Benzol, $dT = 0{,}127°$ $M = 270$
0,2111 g „ „ 17,13 g „ , $dT = 0{,}226°$ $M = 278$

(in Campher, $K = 400$)

0,0023 g Subst. in 0,1542 g Campher, $\Delta = 2{,}2°$ $M = 259$
0,0028 g „ „ 0,1620 g „ , $\Delta = 2{,}6°$ $M = 266$

$(C_5H_6)_4$ Ber. Mol.-Gew. 264.

Von konz. Salpetersäure wird das Produkt leicht oxydiert, weiter addiert es Brom in Schwefelkohlenstoff und zwar ziemlich genau nur 1 Mol. Brom.

Beim Erhitzen wird das Tetracyclopentadien zu Cyclopentadien entpolymerisiert.

Tetrahydro-tetracyclopentadien.

Dies schon früher hergestellte Produkt wurde durch katalytische Reduktion des Tetracyclopentadiens bei Gegenwart von

Digitized by Google

Platin in Äther erhalten. Es zeigt ungefähr die gleiche Löslichkeit wie das unhydrierte Produkt und kann durch Umkrystallisieren aus Äther oder Essigester gereinigt werden. Schmelzp. 200—202°.

0,0032 g Subst. in 0,1338 g Campher, $\Delta = 3{,}6°$ $M = 265$.
$(C_{20}H_{32})$ Mol.-Gew. Ber. 268.

Als gesättigter Kohlenwasserstoff wird das Produkt von konz. Salpetersäure nicht angegriffen, ist weiter gegen Brom beständig und läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt unter Atmosphärendruck destillieren.

Tricyclopentadien.

Das Tricyclopentadien wird am günstigsten durch 14 stündiges Erhitzen von Dicyclopentadien (50 g) auf 150—160° dargestellt. Die erhaltene Masse wird im Hochvakuum destilliert, dabei geht zuerst etwa 25 g unverändertes Dicyclopentadien über, Siedep. 50—70°, dann zwischen 105—110° 20 g Tricyclopentadien, das roh bei 40° schmolz. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man es in weißen kleinen Krystallen vom Schmelzp. 60°. Kleine Mengen von Dicyclopentadien erniedrigen seinen Schmelzpunkt sehr beträchtlich. Das Produkt ist in organischen Lösungsmitteln, auch in Äther und Petroläther leicht löslich, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer in Eisessig. Aus den Lösungen scheidet es sich in feinen Nädelchen, nicht mehr in gallertiger Form zum Unterschied von Tetracyclopentadien aus.

Mol.-Gew. (in Benzol, $K = 51$).
0,1386 g Subst. in 18,11 g Benzol, $dT = 0{,}203°$ $M = 193$
0,2682 g „ „ 18,11 g „ , $dT = 0{,}371°$ $M = 200$

(in Campher)
0,0044 g Subst. in 0,1382 g Campher, $\Delta = 6{,}4°$ $M = 198$
0,0061 g „ „ 0,1639 g „ , $\Delta = 7{,}4°$ $M = 201$
$(C_5H_6)_3$ Ber. Mol.-Gew. = 198.

Von Salpetersäure wird das Produkt lebhaft oxydiert, in Schwefelkohlenstofflösung werden 2 Mol. Brom angelagert. Während es sich im Vakuum unzersetzt destillieren läßt, spaltet es sich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck teilweise in Cyclopentadien, zum Teil destilliert es auch unzersetzt über, das Produkt ist also beständiger als das Dicyclopentadien.

Digitized by Google

Tetrahydro-tricyclopentadien.

5 g Tricyclopentadien wurden in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Platin mit Wasserstoff reduziert, in 1 Stunde wurden dabei 1040 ccm Wasserstoff bei 20° und 723 mm statt 1060 ccm aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Platins und Abdestillieren des Äthers wird das Tetrahydro-tricyclopentadien durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt und schmilzt dann bei 43°. Eine Mischprobe mit Tricyclopentadien schmilzt bei 33—36°; es zeigt ungefähr dieselbe Löslichkeit wie das Tricyclopentadien.

$(C_{15}H_{22})$ Ber. C 89,03 H 10,97
Gef. „ 89,35, 89,26 „ 11,53, 11,13

Mol.-Gew. (in Benzol kryosk).
0,1094 g Subst. in 17,58 g Benzol, $dT = 0{,}165°$ $M = 192$
0,2235 g „ „ 17,58 g „ , $dT = 0{,}327°$ $M = 199$

(in Campher)
0,0160 g Subst. in 0,1525 g Campher, $\Delta = 20{,}6°$ $M = 204$
$C_{15}H_{22}$ Mol.-Gew. Ber. 202.

Das Produkt wird von konz. Salpetersäure nicht verändert, Brom wird nicht aufgenommen; es ist unzersetzt destillierbar.

Hochpolymere Verbindungen.

8. Mitteilung.[1])

Über die Polymerisation des Cyclopentadiens;

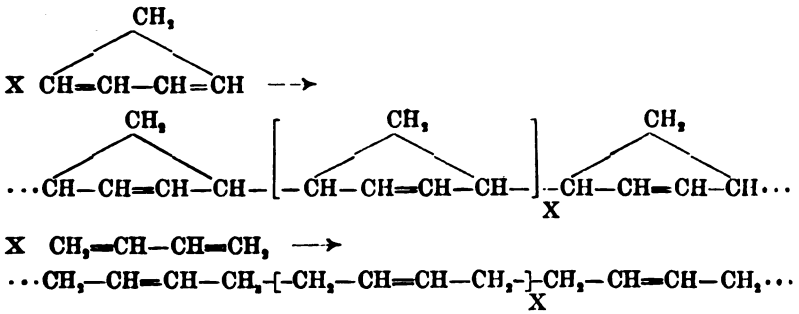
von *H. Staudinger* und *H. A. Bruson.*[2])

Das Cyclopentadien sollte als Butadienderivat bei der Polymerisation ein dem Kautschuk ähnliches, hochmolekulares Produkt liefern. Es gibt aber bekanntlich das Dimere, und es ist auffallend, daß diese Unterschiede in dem Verlauf der Polymerisation der verschiedenen Kohlenwasserstoffe mit konju-

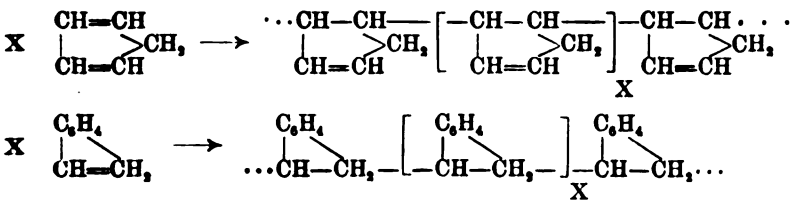
[1]) 7. Mitteilung siehe vorstehend.
[2]) Vgl. Dissertation von H. A. Bruson, Zürich 1925.

Digitized by Google

gierter Doppelbindung bestehen. Es ist uns nun gelungen, aus dem Cyclopentadien mittels Katalysatoren, z. B. Zinntetrachlorid ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt herzustellen, das völlig verschieden von dem in der vorigen Arbeit beschriebenen unlöslichen hochpolymeren Produkt ist, das beim höheren Erhitzen erhalten wird. Es ist wie Kautschuk in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff kolloidlöslich, in Alkohol und Aceton unlöslich; aus seinen Lösungen kann es durch Ausfällen als kautschukähnliche, amorphe Masse erhalten werden. Es besitzt pro Molekül Cyclopentadien eine Doppelbindung, analog wie Kautschuk pro Molekül Isopren. Man kann deshalb annehmen, daß Anlagerung in 1,4-Stellung erfolgt ist und das Polymere analog dem Kautschuk formulieren:



Es kommt aber noch eine zweite Formulierung in Betracht. Es könnte auch Anlagerung in 1,2-Stellung eingetreten sein, in analoger Weise, wie sich das Inden zum hochmolekularen Poly-Inden[1]) zusammenlagert.



Es ist bisher nicht möglich, zwischen der einen oder anderen Formulierung zu entscheiden, es sei nur hier bemerkt, daß mit Zinntetrachlorid sowohl Inden, wie auch Isopren in

[1]) Vgl. darüber Dissertation Bruson.

Digitized by Google

hochmolekulare Polymerisationsprodukte verwandelt werden kann. Es läßt sich weiter auch das Phenylbutadien, das ohne Katalysator ein dimolekulares Polymerisationsprodukt bildet, mit Zinntetrachlorid in ein Hochpolymeres überführen, wie Herr Dr. Ashdown im hiesigen Laboratorium gefunden hat.

Die Überführung des Cyclopentadiens in zwei hochpolymere Produkte von verschiedenem physikalischen und chemischen Verhalten ist von Interesse, weil sich damit die Notwendigkeit zeigt, den Bau dieser Hochpolymeren näher zu ergründen. Die Vorstellung, daß sich solche Produkte aus relativ einfachen Grundmolekülen durch Nebenvalenzbindung bilden, wie dies heute vielfach geäußert wird, ist hier unzureichend.

Das neue colloidlösliche Polycyclopentadien ist gegen Sauerstoff sehr empfindlich und unterscheidet sich dadurch von dem Kautschuk; beim Stehen an der Luft geht es rasch in ein völlig unlösliches Oxyd über, das pro Molekül Cyclopentadien 1 Atom Sauerstoff enthält. Ein gleiches Produkt erhält man bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat; die erwarteten hochmolekularen Säuren konnten bisher nicht isoliert werden. Bei der Einwirkung von Ozon erhält man ein Ozonid, das aber sehr stark mit obigem Oxyd verunreinigt ist; von einer weiteren Untersuchung desselben wurde deshalb abgesehen.

Wie Kautschuk, addiert das neue Produkt 1 Mol. Brom, ferner reagiert es mit salpetriger Säure und bildet ein unlösliches Nitrosit, das nicht rein hergestellt werden konnte, da es von dem beigemengten Oxyd nicht zu trennen ist. Auch Schwefelchlorür lagert sich an das Polymere in Chloroformlösung an; das Vulkanisationsprodukt war aber nicht rein, sondern ebenfalls sauerstoffhaltig.

Die katalytische Reduktion des Polycyclopentadiens war bisher nicht durchzuführen. Bei der trocknen Destillation zerfällt das Polymere in ein Gemisch von Spaltprodukten; in den tiefsiedenden Anteilen konnte Cyclopentadien nachgewiesen werden, der pyrogene Zerfall ist also ähnlich dem des Kautschuks.

Sehr merkwürdig verläuft die Einwirkung von Halogenwasserstoff. Hierbei entstehen tiefblaue Reaktionsprodukte, deren Konstitution bisher nicht aufgeklärt wurde. Ähnliche blaue Halogenderivate werden bei der Einwirkung von Brom

Digitized by Google

auf Dicyclopentadien erhalten. Auch bei Einwirkung von Schwefelsäure unter Zusatz von Eisessig als Verdünnungsmittel erhält man aus Poly- wie aus Dicyclopentadien tiefblaue Derivate.

Über die Einwirkung von Katalysatoren auf die Polymerisation des Cyclopentadiens.

Es ist bekannt, daß Katalysatoren die Polymerisation in hohem Maße beeinflussen können. Vielfach hat man Aluminiumchlorid oder konz. Schwefelsäure angewandt, wie z. B. zur Polymerisation des Cumarons, des Indens; Zinntetrachlorid, das sich zur Polymerisation des Cyclopentadiens besonders eignet, ist dagegen in seltenen Fällen gebraucht worden. Gerhardt[1]) hat im Jahre 1845 damit das Anethol in ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt übergeführt, ferner findet sich die Angabe, daß Cumaron mittels Zinntetrachlorid in Cumaronharz übergeführt werden kann.[2]) Endlich existieren zahlreiche Angaben für die Polymerisation von Isopren unter dem Einfluß von Katalysatoren; hier wurde unter anderem Borfluorid[3]) genannt. Eine systematische Untersuchung über die Einwirkung von Polymerisationsmitteln auf ungesättigte Substanzen fehlt aber bisher vollständig; darum haben wir die verschiedensten Stoffe, vor allem Halogenderivate, auf Cyclopentadien einwirken lassen, um zu sehen, welche Katalysatoren die Polymerisation begünstigen und hauptsächlich, welche die Bildung des hochmolekularen Polycyclopentadiens veranlassen. Eine Gesetzmäßigkeit kann aus den bisherigen Beobachtungen noch nicht sicher abgeleitet werden.[4]) Die bisherigen Versuche zeigen, daß hauptsächlich solche Haloide

---

[1]) Vgl. J. pr. **36**, 270 (1845).

[2]) Vgl. Ellis und Rabinovitz, Z. Ang. **32**, 70 (1919).

[3]) Vgl. D.R.P. 264925.

[4]) Die Wirkungsweise der verschiedenen Katalysatoren läßt sich schon deshalb nicht einwandfrei vergleichen, weil sie in Cyclopentadien bzw. den Lösungsmitteln, die zum Verdünnen des Cyclopentadiens gebraucht wurden, wie z. B. Chloroform, ganz verschieden löslich sind. Die Konzentration der wenig löslichen Katalysatoren ist also eine ganz andere als die der löslichen; darum lassen sich aus nachstehender Zusammenstellung nur allgemeinere Schlüsse über die Wirkungsweise der löslichen Katalysatoren ableiten. Es ergibt sich dabei der obige Zusammenhang, daß Haloide, die ausgesprochene Nebenvalenzen haben, stärker katalytisch wirken als die ohne solche.

Digitized by Google

die Polymerisation beeinflussen, welche die Tendenz haben, mit organischen Körpern Molekülverbindungen, „Nebenvalenzverbindungen" zu geben. Solche sind nach P. Pfeiffers Untersuchungen vor allem beim Zinntetrachlorid bekannt; ebenso verhalten sich Titantetrachlorid, Antimonpentachlorid und Bortrichlorid; die Fluoride, z. B. Siliciumfluorid und Borfluorid, die beständige anorganische Komplexverbindungen liefern, beeinflussen dagegen die Polymerisation nur wenig. Salze, wie die Haloide der Alkali- und Erdalkalimetalle, weiter auch ausgesprochene Säurechloride, wie z. B. das Siliciumtetrachlorid, das Phosphortrichlorid und Acetylchlorid haben keinen Einfluß auf die Polymerisation; dies hängt wohl damit zusammen, daß diese Stoffe keine Nebenvalenzverbindungen bilden. Der Unterschied zwischen Silicium- und Zinntetrachlorid ist dabei besonders interessant.

Durch die genannten Polymerisationsmittel wird nicht nur die Polymerisation des Cyclopentadiens, sondern auch die des Indens, Cumarons, Styrols, Isoprens und chinesischen Holzöls hervorgerufen. Merkwürdigerweise haben sie keinen Einfluß auf die Polymerisation des Acrylesters und Zimtesters, von denen ja der erstere besonders leicht in ein hochpolymeres Produkt übergeht. Dies rührt davon her, daß die Stoffe, wie z. B. Zinntetrachlorid, mit der Estergruppe reagieren, daß sich Komplexverbindungen mit der Carbonylgruppe bilden und so die Wirkung des Zinntetrachlorids für die Polymerisation der Äthylengruppe verloren geht; solche Komplexverbindungen wurden bei Acrylester und Zimtester beobachtet. Auffallend ist aber auch, daß das sonst leicht polymerisierbare Vinylbromid ebenfalls nicht durch die genannten Polymerisationsmittel beeinflußt werden kann.

Bei der Polymerisation entstehen in allen genannten Fällen hochmolekulare Produkte; zuerst bilden sich wohl Molekülverbindungen mit den entsprechenden Haloiden, die sich in farbiger Form ausscheiden. Bei Zusatz von Alkohol, Wasser oder Aceton werden diese zerstört, wie man an dem Aufhellen der Farbe beobachten kann, und die Polymeren scheiden sich meist weiß in fester amorpher Form aus. Es ist interessant, daß bei sämtlichen bisher vorliegenden Beobachtungen diese Polymeren nicht völlig identisch sind mit den Polymerisationsprodukten, die ohne Katalysatoren erhalten worden sind; dies

Digitized by Google

trifft hauptsächlich für Styrol und Isopren zu. Auch aus dem Cyclopentadien entsteht ein Produkt, das nicht völlig dem Kautschuk gleicht; denn wenn es auch hochmolekular und amorph ist, so ist es doch nicht kolloid. Die Lösungen sind nämlich dünnviscos, und bei Molekulargewichtsbestimmungen wurden Werte zwischen 1200—6600 gefunden.[1])

Zum Schluß sei noch die Wirkung verschiedener Katalysatoren auf die Polymerisation des Cyclopentadiens angeführt. Diese wurde in allen Fällen so untersucht, daß zu 1 ccm reinem Cyclopentadien 1—2 Tropfen des flüssigen Katalysators oder eine Messerspitze des festen Katalysators zugegeben, nach einiger Zeit Alkohol zugesetzt und nachgesehen wurde, ob sich Polycyclopentadien ausscheidet. In manchen Fällen war es dabei nötig, mit Chloroform (1:10) zu verdünnen und bei tiefer Temperatur zu arbeiten, um zu heftige Reaktion zu vermeiden. Zur Identifizierung des Polycyclopentadiens kann in allen Fällen die Blaufärbung mit trocknem Chlorwasserstoff in Benzol dienen.

Gruppe I des periodischen Systems.

Ia. NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ.

Ib. Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2, Cu_2J_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$, AgFl, AgCl, AgBr und AgJ polymerisieren Cyclopentadien nicht.

Gruppe II.

IIa. MgF_2, $MgCl_2$, $MgBr_2$, CaF_2, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$.

IIb. $CdCl_2$, Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2, $HgBr_2$, HgO polymerisieren Cyclopentadien nicht.

$HgCl_2$ gibt Spuren von Polycyclopentadien nach 12stündigem Stehen, $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$ reagieren langsam, geben aber nach 12 Stunden eine ziemlich gute Ausbeute von Polycyclopentadien.

Gruppe III.

BFl_3 wird 15 Minuten durch Cyclopentadien geleitet; es konnte danach kein Polycyclopentadien nachgewiesen werden.

BCl_3 reagiert unverdünnt sehr heftig mit Cyclopentadien, so daß Verharzung eintritt, in verdünnter Lösung bildet sich

[1]) In anderen Beispielen ist es gelungen, solche Gemische in einzelne Fraktionen von verschiedenem Molekulargewicht zu zerlegen.

Digitized by Google

das Polycyclopentadien bei Zimmertemperatur rasch, bei -80° langsam.

B_2O_3 polymerisiert nicht.

$AlFl_3$ „ „ .

$AlCl_3$ wirkt auf Cyclopentadien ein, aber es bildet sich nur eine kleine Menge Polycyclopentadiens; wahrscheinlich entstehen hier andere Produkte.

$AlBr_3$, hauptsächlich AlJ_3 wirken viel heftiger auf Cyclopentadien ein; im letzteren Falle erwärmt sich die Flüssigkeit bis zum Siedepunkt, es bildet sich Polycyclopentadien in guter Ausbeute.

Gruppe IV.

Acetylchlorid wirkt nicht ein, Oxalylchlorid sehr langsam.

$SiFl_4$ wird während 10 Minuten durch reines Cyclopentadien geleitet, es polymerisiert nicht.

$SiCl_4$ und $SiBr_4$ wirken kaum auf Cyclopentadien ein, nach 12 Stunden haben sich nur Spuren des Hochpolymeren gebildet.

$SnCl_4$. Ein Tropfen reagiert sehr heftig bei gewöhnlicher Temperatur, so daß sich dunkle Polymerisationsprodukte bilden; bei -5° in verdünnter Lösung tritt momentan Polymerisation ein, die Lösung färbt sich gelb bis rot. Bei -80° ist in verdünnter Lösung nach einigen Minuten die Polymerisation beendet.

$SnBr_4$ reagiert nur langsam mit unverdünntem Cyclopentadien, nach 5 Stunden hat sich ungefähr 40 Proc. Polycyclopentadien gebildet.

SnJ_4 wirkt sehr langsam auf unverdünntes Cyclopentadien.

$SnCl_2$ wirkt schwach polymerisierend.

$PbFl_2$, $PbCl_2$, PbJ_2 polymerisieren nicht.

$TiCl_4$. Ein Tropfen reagiert sehr heftig mit Cyclopentadien unter Bildung eines braunen Harzes. In verdünnter Lösung bei -80° erhält man nach einigen Minuten quantitativ Polycyclopentadien; es verhält sich also gleich wie $SnCl_4$, nur ist das primäre Anlagerungsprodukt etwas tiefer gefärbt.

$ZrCl_4$ polymerisiert nicht.

Gruppe V.

PCl_3, PBr_3, PJ_3, PCl_5 wirken langsam auf Cyclopentadien ein, es bilden sich harzige Produkte neben öligen Substanzen.

Digitized by Google

$POCl_3$ wirkt langsam, nach 12 Stunden entsteht unreines Polycyclopentadien.

P_2O_5 reagiert unter Erwärmen mit Cyclopentadien, das ausgefällte Polycyclopentadien ist gelblich.

$AsFl_3$ wirkt sehr heftig polymerisierend schon in verdünnter Lösung.

$AsCl_3$ reagiert heftig unter Bildung eines schwarzen Harzes; in 10-proc. Chloroformlösung entsteht bei tiefer Temperatur Polycyclopentadien, aber nicht rein.

$AsBr_3$ reagiert mit Cyclopentadien unter Blaufärbung, dann schlägt die Farbe in Grün um. Das mit Alkohol ausgefällte Produkt ist nicht näher untersucht.

$SbFl_3$ polymerisiert nur nach längerem Stehen.

$SbCl_3$ polymerisiert bei Zimmertemperatur rasch, sehr langsam bei $-80°$, es entsteht Polycyclopentadien.

$SbBr_3$ verhält sich wie $SbCl_3$.

SbJ_3 reagiert nur langsam.

$SbCl_5$ verhält sich wie $SnCl_4$, in verdünnter Lösung tritt schon bei $-80°$ Polymerisation zu Polycyclopentadien ein.

$BiCl_3$ reagiert bei $20°$ langsam, bei $-80°$ nicht mehr mit Cyclopentadien.

$BiBr_3$ und BiJ_3 polymerisieren nicht.

$VdCl_3$ polymerisiert nicht.

Gruppe VI.

S_2Cl_2 reagiert heftig mit Cyclopentadien; möglicherweise entsteht das Schwefelchlorür-Anlagerungsprodukt des Polycyclopentadiens.

$SOCl_2$ reagiert langsam, SO_2Cl_2 schneller; es entsteht unreines Polycyclopentadien.

H_2SO_4, vor allem $ClSO_3H$, reagieren sehr heftig mit Cyclopentadien. $C_6H_5SO_3H$ etwas langsamer; in allen Fällen entsteht eine schwarze harzige Masse, wie schon Kraemer und Spilker[1]) angaben. Versetzt man mit konz. Schwefelsäure bei tiefer Temperatur, so bildet sich Polycyclopentadien neben schwarzen Produkten. Beim Auswaschen mit Alkohol zersetzt sich das tieffarbige Schwefelsäureprodukt unter Bildung von unreinem Polycyclopentadien.

[1]) Vgl. B. 29, 552 (1896).

Digitized by Google

$SeCl_2$ reagiert heftig mit Cyclopentadien unter Bildung von dunkeln, harzigen Massen.

$CrCl_3$ polymerisiert nicht.

Gruppe VII.

Jod bildet bei längerem Stehen dunkle, zähe Massen, wahrscheinlich neben Polymerisationsprodukten auch Additionsprodukte.

$MnCl_2$ reagiert nicht.

Gruppe VIII.

$FeCl_2$ reagiert langsam, nach 24 Stunden hat sich eine kleine Menge Polycyclopentadien gebildet.

$FeCl_3$ und $FeBr_3$ polymerisieren sofort unter Bildung von Polycyclopentadien.

$CoCl_2$ und $NiCl_2$ polymerisieren nicht.

Es ist schließlich noch zu untersuchen, ob die mit den verschiedenen Polymerisationsmitteln erhaltenen Polycyclopentadiene wirklich identisch sind. Nach einer vorläufigen Prüfung sind sie alle amorph und hochmolekular, aber es muß eine größere Zahl von Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen werden, um einen endgültigen Entscheid zu treffen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Polycyclopentadien mittels Zinntetrachlorid.

13,5 g (1,5 Mol.) frisch destilliertes Cyclopentadien, das durch Depolymerisation von Dicyclopentadien hergestellt war[1]), wird nach Verdünnung mit etwa 45 ccm Chloroform unter Kühlung auf -5^0 bis -10^0 mit einer Lösung von 0,2 ccm wasserfreiem Zinntetrachlorid in 5 ccm Chloroform während etwa 5 Minuten tropfenweise versetzt. Bei zu rascher Zugabe tritt unter starker Erwärmung Dunkelfärbung und Verharzung ein. Bei langsamer Zugabe erhält man zuerst eine gelbliche, dann eine tief orangerote Lösung; die Farbe ist ein Zeichen für die primäre Bildung einer Komplexverbindung. Nach weiteren 10 Minuten wird die ziemlich viscose Lösung unter Umrühren

[1]) Vgl. Stobbe u. Reuss, A. 391, 154 (1912).

Digitized by Google

in etwa 100 ccm Alkohol gegossen, dabei tritt Entfärbung ein und es scheidet sich das Polymerisationsprodukt als zähe, kautschukähnliche, weiße Masse aus. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther wird nochmals durch Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol gereinigt und dann im Vakuum bei 50° getrocknet. Ausbeute etwa 12 g. Die anfangs schwammige Masse verliert beim Trocknen die Elastizität und es bleibt ein weißes, amorphes Pulver zurück, das sich zerreiben läßt. Das Polycyclopentadien ist in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff löslich, schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Die Lösungen sind dünnviscos, beim Abdunsten derselben erhält man eine amorphe Masse bzw. einen Film. Zur Analyse muß das Polycyclopentadien unter sorgfältigem Luftabschluß aufgearbeitet werden, sonst ist es infolge Autoxydation sauerstoffhaltig.

0,1042 g Subst.: 0,3465 g CO_2, 0,0857 g H_2O. — 0,1724 g Subst.: 0,5735 g CO_2, 0,1433 g H_2O.

$(C_5H_6)_x$	Ber. C 90,84		H 9,16
	Gef. „ 90,69, 90,72		„ 9,22, 9,32.

Die Molekulargewichtsbestimmung verschiedener Präparate in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode ergab keine übereinstimmenden Werte[1]); eine genauere Prüfung der einzelnen Präparate auf Unterschiede in Löslichkeit, Viscosität der Lösung ist noch nicht durchgeführt.

Mol.-Gew. für $(C_5H_6)_{20}$	Ber. 1320
„ „ $(C_5H_6)_{40}$	„ 2640
„ „ $(C_5H_6)_{100}$	„ 6600
Gef. 1266, 1616, 2459,	6670, 4740.

Bromtitration. Verdünnte Lösungen des Polycyclopentadiens entfärben Brom und Chloroform. Um die Menge des aufgenommenen Broms zu bestimmen, wurde in sehr verdünnter Chloroformlösung mit einer $^n/_5$-Br_2 Lösung titriert und so lange Brom zugesetzt, bis ein Überschuß etwa 5 Minuten lang nicht verschwand; das Ende der Reaktion wurde mit Jodkalistärke-

[1]) Bei der schwierigen Reinigung können hier auch Verunreinigungen eine Rolle spielen; bei Polyinden und Polystyrol ist dieser Fehler nach genaueren Untersuchungen ausgeschlossen. Bei der Durchführung der Arbeit war auch noch nicht bekannt, daß sich diese „Hemikolloide" in einzelne Fraktionen zerlegen lassen.

Digitized by Google

papier bestimmt. Zwei verschiedene Substanzen ergaben folgende Resultate:

Substanz	Volumen $^n/_5$-Bromlösg.	Verbraucht Ber. für 1 Δ	Ber. für 2 Δ
0,3856 g	30,49 ccm	29,20 ccm	58,4 ccm
0,2182 g	14,85 „	16,50 „	33,0 „
0,1764 g	13,20 „	13,35 „	26,7 „
0,1403 g	9,85 „	10,60 „	21,2 „
0,1262 g	7,95 „	9,55 „	19,1 „

Es ist danach eine Doppelbindung für eine C_5H_6-Gruppe vorhanden.

Oxydation des Polycyclopentadiens.

Autoxydation. Beim Stehen an der Luft nimmt, wie erwähnt, das Polymere Sauerstoff auf und färbt sich gelb. Nach etwa 1 Monat hat es für eine C_5H_6-Gruppe 1 Atom Sauerstoff aufgenommen, wie folgende Analysen zeigen.

Gewogene Proben fein pulverisierten Polycyclopentadiens wurden im mit Sauerstoff gefüllten Exsiccator stehen gelassen unter öfterer Erneuerung des Sauerstoffs; nach 33 Tagen trat keine Sauerstoffaufnahme mehr ein, und es hatte sich das Oxyd gebildet.

Gewicht der Substanz am Anfang . . .	0,1173 g	0,0975 g
Gewicht der Substanz nach 33 Tagen . .	0,1459 g	0,1208 g
Gewicht des aufgenommenen O_2	0,0286 g	0,0233 g

$(C_5H_6O)_x$	Ber. 19,51	19,51	
	Gef. 19,60	19,29	

0,1143 g Subst.: 0,3055 g CO_2, 0,0753 g H_2O.

$(C_5H_6O)_x$	Ber. C 73,12	H 7,37	O 19,51
	Gef. „ 72,89	„ 7,38	„ 19,60.

Das Polycyclopentadienoxyd ist ein tiefgelbes bis orangegelbes amorphes Pulver, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton, Eisessig, Alkohol und Äther unlöslich ist. Beim Erhitzen über 160° färbt es sich dunkler und zersetzt sich über 300° völlig, ohne daß ein bestimmter Schmelzpunkt zu beobachten ist. Beim Einleiten von Salzsäure tritt zum Unterschied vom Polycyclopentadien keine Blaufärbung ein.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. 2 g Polycyclopentadien in einer Lösung von 25 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoff werden mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Schwefel-

Digitized by Google

säure und Turbinieren oxydiert, dann wird der Tetrachlorkohlenstoff verdampft, durch Durchleiten von Schwefeldioxyd der Braunstein entfernt. Ungelöst bleiben 0,6 g einer schwachbraunen, amorphen Masse, die völlig unlöslich ist und nach der Analyse aus dem gleichen Polycyclopentadienoxyd besteht.

$(C_5H_6O)_x$	Ber. C 73,12	H 7,37	
	Gef. „ 73,51, 73,47	„ 7,48, 7,50.	

Aus dem wäßrigen Filtrat konnten bestimmte Oxydationsprodukte durch Ausäthern nicht isoliert werden, offenbar ist ein Teil der Substanz durch den großen Überschuß von Kaliumpermanganat verbrannt worden.

Ozonisation. 2 g Polycyclopentadien in 200 ccm reinem Chloroform wurden während 9 Stunden mit Ozon behandelt; das Ozonid schied sich danach als gelbliche, gallertartige Masse aus. Nach dem Absaugen des Chloroforms und Trocknen blieb ein gelbliches Pulver zurück, das beim Erhitzen verpufft, also ein Ozonid darstellt. Nach der Analyse ist das Produkt aber stark mit Oxyd verunreinigt.

$(C_5H_6O_3)_x$	Ber. C 52,68	H 5,30	O 42,02	
$(C_5H_6O)_x$	„ „ 73,12	„ 7,37	„ 19,51	
	Gef. „ 65,50	„ 7,20	„ 27,30.	

Beim Kochen mit Wasser bleibt ein großer Teil ungelöst. In der wäßerigen Lösung verbleibt nach dem Eindampfen eine braune, sirupöse Flüssigkeit, die Aldehydreaktionen zeigt und aus hochmolekularen Abbauprodukten des Polycyclopentadiens besteht.

Nitrosit.

2 g Polycyclopentadien in 75 ccm Benzol werden mit nitrosen Gasen behandelt, die aus Stärke und Salpetersäure hergestellt wurden. Es scheidet sich eine gelbe, gallertartige Masse ab, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Toluol im Hochvakuum getrocknet wurde. Das so erhaltene Nitrosit ist ein gelbliches Pulver, das sich beim höheren Erhitzen allmählich dunkel färbt und über 280° völlig zersetzt. Es ist nicht rein, aus der Analyse geht hervor, daß die Substanz wieder stark mit Oxyd verunreinigt ist. Eine Trennung dieser völlig unlöslichen Substanzen läßt sich nicht herbeiführen.

Digitized by Google

$(C_5H_6)N_2O_3$	Ber. C 42,24	H 4,26	N 19,71
$(C_5H_6)_3N_2O_3$	„ „ 65,65	„ 6,62	„ 10,21
	Gef. „ 64,57, 64,08	„ 6,72, 6,50	„ 6,90, 7,09.

Vulkanisation.

Wenn man eine Lösung von 1 g Polycyclopentadien in 10 ccm Chloroform mit einer Lösung von 1 g Schwefelchlorür in 3 ccm Chloroform versetzt, so erwärmt sich das Gemisch und nach einigen Minuten erhält man eine feste, gallertartige Masse. In noch konzentrierterer Lösung scheidet sich das Schwefelchlorür-Anlagerungsprodukt als feste hartgummiähnliche Masse aus. Zur Herstellung des Reaktionsproduktes wurde deshalb unter Kühlung in sehr verdünnter Lösung gearbeitet und so eine gelbe, kautschukähnliche Masse erhalten, die nach dem Trocknen im Vakuum sich zu einem gelben Pulver verreiben läßt, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 150° unter Schwarzfärbung, ohne zu schmelzen. Nach der Analyse hat sich Schwefelchlorür angelagert, aber das Produkt ist ebenfalls durch einen sauerstoffhaltigen Körper verunreinigt.

$(C_5H_6)_3S_2Cl_2$	Ber. C 54,02	H 5,44	S 19,24	Cl 21,28
$(C_5H_6)_4S_2Cl_2$	„ „ 60,12	„ 6,06	„ 16,06	„ 17,76
$(C_5H_6)_5S_2Cl_2$	„ „ 64,48	„ 6,50	„ 13,78	„ 15,24
	Gef. „ 56,15, 56,39	„ 5,38, 5,33	„ 14,81, 14,88	„ 15,06, 15,27

Trockne Destillation von Polycyclopentadien.

Wenn man Polycyclopentadien erhitzt, so erweicht es über 150°, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen; bei über 250° tritt Zersetzung ein, und es destillieren zum Teil schwerflüchtige Produkte über, die nicht weiter untersucht wurden. Die leichtflüchtigen wurden in einer auf −80° gekühlten Vorlage aufgefangen, und es konnte hier Cylopentadien dadurch nachgewiesen werden, daß es durch Zusatz von Zinntetrachlorid in Chloroform wieder zu dem Polycyclopentadien polymerisiert wurde.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

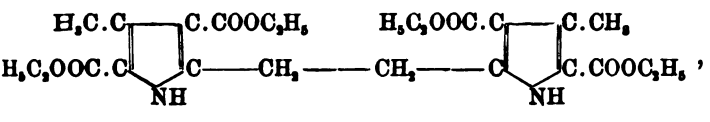
Synthese α-freier Dipyrryl-äthane-methane, Pyrrolaldehyde und über Dialdehyde bimolekularer Pyrrole[1]);

von *Hans Fischer* und *Paul Halbig*.

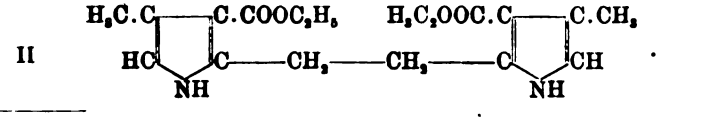
[Eingelaufen am 30. Januar 1926.]

Aus den analytischen und synthetischen Ergebnissen der Blutfarbstoffchemie ist mit der größten Wahrscheinlichkeit der Schluß zu ziehen, daß durch Verkettung von Pyrrolen in α-Stellung das Kerngerüst von Blut- und Gallenfarbstoff aufgebaut wird. Zur Synthese von solchen Systemen ist es wichtig, Dipyrryläthane, -Methane bzw. Methene mit freien α-Stellen zu besitzen, ebenso die Dialdehyde solcher Körper, um von da aus weitere Verkettungen vornehmen zu können. Die Verwirklichung dieser Aufgaben ist im Prinzip in vorliegender Arbeit gelungen.

Mit Scheyer[1]) wurde ein Dipyryläthan der folgenden Konstitution beschrieben:



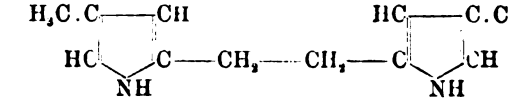
ein Äthan, das wir seinerzeit zur Synthese eines Bis-[Dipyryläthan]methens durch Umsetzung mit Ameisensäure und Chlorwasserstoff benutzten. Hierbei trat Abspaltung der beiden α-ständigen Carbäthoxyreste ein und es resultierte ein „Tetrapyrryl"methen mit zwei freien Methingruppen. Es gelang nun zunächst, in dem Dipyryläthan (I) durch Verseifung und Brenzreaktion die beiden α-ständigen Carbäthoxyreste abzuspalten und so das schön krystallisierende zugrunde liegende, in β-Stellung carbäthoxylierte α-Äthan (II) zu isolieren:



[1]) 3. Mitteilung über halogensubstituierte Pyrrole, vgl. A. **439**, 186 (1924) 1. u. 2. Mitteilung A. **434**, 237 (1923).

Digitized by Google

Durch energische Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, sowie Behandlung mit konz. Schwefelsäure, auch alkalische Verseifung und Destillation gelang dann die Gewinnung des zugrundeliegenden Dimethyl-dipyrryläthans von der Formulierung III.

III 

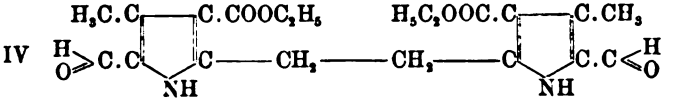
Als untergeordnete Nebenreaktion trat bei der Decarboxylierung von I zu II vollkommene Aufspaltung des Äthans ein und als einzig faßbares Spaltprodukt wurde das β,β'-Methylcarbäthoxypyrrol isoliert, das Herr Wiedemann aus dem nach Piloty gewonnenen 3 Carbäthoxy-4-methyl-2-carbonsäurepyrrol erhalten hatte. Mitteilung hierüber erfolgt demnächst.

Bemerkenswerterweise ist das β,β'-Dimethyl-dipyrryläthan mit Wasserdampf flüchtig. Es besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, erinnernd an Pilze. Eine Aufspaltung mit Jodwasserstoff bei 100° gelang nicht. Der Körper ist praktisch resistent gegen dieses Reagens, ein bemerkenswertes Resultat, weil es zeigt, daß für den Blutfarbstoff kaum eine Bindung durch *zwei* Kohlenstoffatome in α-Stellung in Betracht kommen kann. Für die Stabilitätsverhältnisse der Pyrrole ist dieses Verhalten auch wesentlich; denn ohne weiteres ist diese Stabilität nicht vorauszusehen, z. B. ist rein theoretisch betrachtet eigentlich kein Grund einzusehen, warum nicht wenigstens die Spaltung an einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-α-Bindung stattfinden könnte. (Dipyrrylmethane sind ja leicht reduktiv spaltbar.) Es müßte dann neben β-mono-methylpyrrol das mit Klarer kürzlich beschriebene α-Äthyl-β-methylpyrrol entstehen. Ein Anhaltspunkt für eine Spaltung in diesem Sinne konnte nicht gewonnen werden; jedenfalls kann die Spaltung bestimmt nicht in größerem Umfang in dem skizzierten Sinne stattgefunden haben. Die Beurteilung eines solchen Zerfalls in geringer Menge ist dadurch außerordentlich erschwert, daß auch das freie Äthan eine intensive Reaktion mit Dimethylamidobenzaldehyd gibt und mit Wasserdampf flüchtig ist. Jedoch muß daran erinnert werden, daß unter den angewandten Bedingungen der Blutfarbstoff ja so gut wie restlos in seine Bausteine zerfällt.

Aus dem in β-Stellung carbäthoxylierten Äthan gelang es

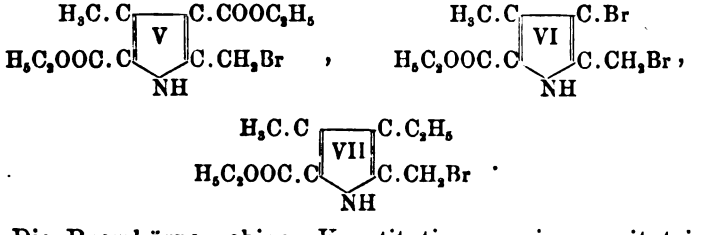
Digitized by Google

dann mit Hilfe von Blausäure ohne weitere Schwierigkeiten den Dialdehyd der Konstitution IV darzustellen:



Dieser Dialdehyd wurde charakterisiert durch ein schön krystallisierendes Diphenylhydrazon und Dioxim. Weitere Umsetzungen mit der interessanten Verbindung sollen durchgeführt werden.

Von viel größerem Interesse mußten natürlich Methane und Methene des genannten Typs sein. Solche Methene zu gewinnen, ist bis jetzt nicht gelungen, dagegen die Synthese von vier Methanen mit je ein bzw. zwei freien Methingruppen, alle auf indirektem Wege mit Hilfe der früher schon beschriebenen Bromreaktion.[1]) Brom scheint auf Pyrrole, die in α-Stellung eine Carbäthoxygruppe und in α_1-Stellung eine Methylgruppe tragen, gleichmäßig einzuwirken, derart, daß Substitution in der Methylgruppe in α_1-Stellung erfolgt. Untersucht wurden bis jetzt 2,4-Dimethyl-dicarbäthoxypyrrol, 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-brompyrrol, 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxypyrrol, Trimethyl-α-carbäthoxypyrrol (mit Walach) und 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-propionsäurepyrrol (mit Andersag). Hier beschreiben wir nur die Umsetzungen der schön krystallisierenden Bromkörper V[2]), VI[2]) und VII.

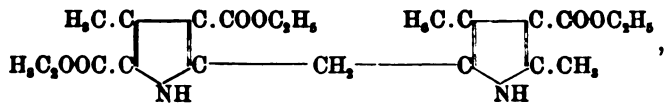


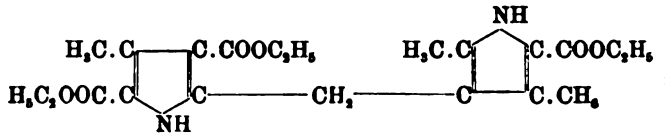
Die Bromkörper obiger Konstitution reagieren mit trisubstituierten Pyrrolen glatt unter Bromwasserstoffabspaltung und geben dann die entsprechenden Methane. Auf diesem Wege wurden vorläufig die schön krystallisierenden Methane VIII, IX, X, XI und XII gewonnen.

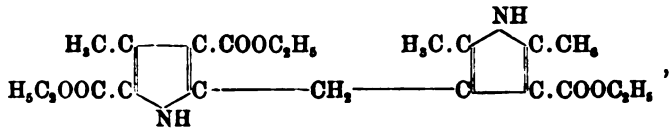
---

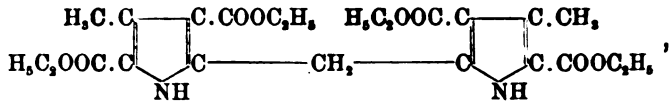
[1]) Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. 1915, S. 401.
[2]) H. Fischer u. H. Scheyer, A. 439, 185 (1924).

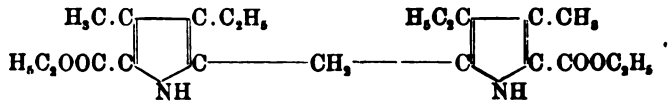
Digitized by Google

VIII 

IX 

X 

XI 

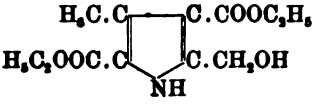
XII 

VIII entsteht durch Behandlung von V mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol unter der Einwirkung von wenigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure; auf demselben Weg gelingt die Kondensation mit dem 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol und mit Hantzschem Pyrrol; so werden die Dipyrrylmethane IX und X schön krystallisiert erhalten. Bei XI und XII, die symmetrisch gebaut sind, gelingt die Darstellung mit Chlorwasserstoffsäure nicht; es ist notwendig, in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von Bromwasserstoff zu arbeiten, wobei zunächst Ströme von Brommethyl entweichen, indem intermediär offenbar zunächst die Methoxyverbindung des zugrundeliegenden Alkohols gebildet wird. Wie dann die weitere Reaktion erfolgt, ob durch Abspaltung von Methylal, haben wir noch nicht näher untersucht. An der Entstehung der Methane jedoch kann kein Zweifel sein. XI haben wir auch überraschenderweise beim Kochen des Bromkörpers V mit Zink in benzolischer Lösung erhalten. Auch hier tritt dann in glatter Reaktion nicht *Äthan-*, sondern *Methan*bildung ein, wie durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt bewiesen wurde. Auch die mit Scheyer[1]) beschriebene Äthoxy-

[1]) A. 439, 185 (1924).

Digitized by Google

verbindung von V setzt sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung mit sich selbst um unter Abspaltung eines α-ständigen Substituenten zum Methan XI. Die Methane VIII, IX und X können auch durch Schmelzen des Alkohols XIII[1])

XIII 

mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy- bzw. 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy- bzw. 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol dargestellt werden.

Bei der Einwirkung von Brom auf trisubstituierte Pyrrole haben wir Dipyrrylmethene erhalten und den Reaktionsmechanismus[2]) in dem Sinne gedeutet, daß primär Substitution an einer α-ständigen Methylgruppe stattfindet und daß der erhaltene Bromkörper dann mit einem zweiten Molekül trisubstituierten Pyrrols unter dem Einfluß des gebildeten Bromwasserstoffs Methane bildet, die durch überschüssiges Brom dann zu den Methenen oxydiert werden, die aus der Reaktion in guter Ausbeute hervorgehen. Die Befunde hier bilden eine gute Bestätigung dieser Anschauung.

Von den oben beschriebenen Methanen VIII—XII ist bis jetzt nur XI einer näheren Bearbeitung unterzogen worden. Die totale Reduktion mit Jodwasserstoff-Eisessig ergab in Bestätigung der Konstitutionsformel 2,4-Dimethyl-pyrrol im Gegensatz zu der des Äthans I, das unter denselben Bedingungen lediglich eine Abspaltung der 4-Carbäthoxyreste ergab. Bei Methan XI gelang dann die Entfernung der beiden α-ständigen Carbäthoxy-Reste durch Verseifung und Brenzreaktion geradeso wie beim Äthan in einer Ausbeute von etwa 40 Proc.

Als Nebenprodukt der Brenzreaktion tritt wie beim Äthan das 3-Methyl-4-carbäthoxypyrrol auf, das sich mit dem von Herrn Wiedemann[3]) aus dem von Piloty gewonnenen 3-Carbäthoxy-4-methyl-2-carbonsäurepyrrol durch den Mischschmelzpunkt als identisch erwies. Auch bei der Brenzreaktion des

---

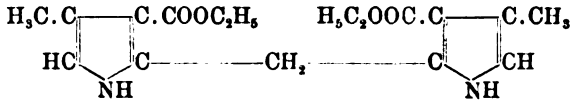
[1]) Mit P. Ernst, A. im Druck (1926).

[2]) Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 1915, S. 401; A. 434, 237 (1923); 439, 185 (1924).

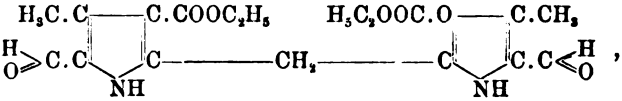
[3]) Veröffentlichung erfolgt demnächst.

Digitized by Google

oben geschilderten verseiften Äthans I tritt als untergeordnete Nebenreaktion dieses in α-Stellung nicht substituierte Pyrrol auf. Es entstand also bei der Brenzreaktion das Methan der Formulierung XIV mit zwei freien α-Stellen

XIV 

Mit Dimethylamidobenzaldehyd bildet sich ein schwer lösliches Kondensationsprodukt, das bis jetzt leider nicht krystallisierte und dessen Zusammensetzung annähernd auf ein Pyrrol 2 Mol. Aldehyd und 2 Mol. H_2O stimmt. Mit Hilfe von Blausäure und Chlorwasserstoff gelang es nun glatt, den Dialdehyd XV

XV 

zu synthetisieren, der schön krystallisierte. Der Dialdehyd ist ausgezeichnet durch ein schön krystallisiertes Di-oxim und Diphenylhydrazon.

Läßt man den Dialdehyd mit konz. Salzsäure kalt stehen, so beobachtet man nach kurzer Zeit in der Kälte, schneller beim Erhitzen, ein mehrbandiges Spektrum mit einem charakteristischen Streifen im Rot, erinnernd an Porphyrinspektrum.

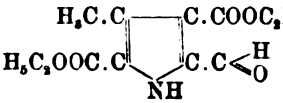
Wir haben XV mit Methan XIV mit Hilfe von $HClO_4$ kondensiert und so ein bis jetzt leider nur amorphes Produkt erhalten, das nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung vier Pyrrolkerne und eine freie Aldehydgruppe besitzt. Als freie Base zeigt der Körper keine Spektralerscheinung, erst bei Zusatz von HCl entsteht die oben erwähnte Absorption. Die Beobachtung wird weiter verfolgt und sind wir mit der Synthese weiterer Dialdehyde dieses Typs und ihrer Umsetzungen beschäftigt.

Der Bromkörper VII gibt, mit Methylalkohol und Bromwasserstoffsäure gekocht, glatt das Methan der Konstitution XII. Mit Scheyer wurde früher schon das Dimethyl-dicarbäthoxybrompyrrol der Konstitution (V) a. a. O. gewonnen und mit ihm eine Reihe von Umsetzungen beschrieben. Der Körper ist außerordentlich geeignet zur Darstellung des 3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-3-formylpyrrols, welches zur selben Zeit mit Ernst[1]) über das Anilid und Schiffsche Base gewonnen war. Mit Chrom-

[1]) A. im Druck.

Digitized by Google

säure läßt sich das genannte Bromprodukt in guter Ausbeute zum Aldehyd XVI oxydieren:

XVI 

Der Aldehyd wurde vorläufig durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert: Phenylhydrazon, Oxim und Nitril. Seine Konstitution wurde sichergestellt durch Überführung in 2,4-Dimethylpyrrol nach der Wolff-Kishner-Methode.

Die Wasserverkochungs-Reaktion des Bromkörpers (V) führt unter Formaldehydabspaltung zum Methan (XI). Über Nebenprodukte bei dieser Reaktion erfolgt spätere Mitteilung. — Bemerkenswert ist auch die Umsetzung des Bromkörpers mit Natriumacetat. Hierbei entsteht in guter Ausbeute die Acetylverbindung des entsprechenden Alkohols. Der Alkohol selbst konnte bis jetzt auf diesem Wege merkwürdigerweise nicht gewonnen werden, obwohl er durch große Stabilität ausgezeichnet ist. Behandelt man das Acetat mit methylalkoholischer Salzsäure, so entsteht der Methyläther des Alkohols. Mit starker Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure entsteht der Bromwasserstoffester (V) wieder zurück, bei längerer Einwirkung der Säure das Methan (XI), das man auch bei der Behandlung des Äthylesters mit Aluminiumchlorid anstatt des zu erwartenden Alkohols erhält.

Die Dialdehyde und die oben beschriebenen Methane werden zurzeit einer eingehenden Untersuchung unterzogen und wir werden bald Näheres berichten.

Herrn Dr. A. Stern sind wir für die Ausführung zahlreicher Mikroanalysen zu Dank verpflichtet.

Versuche.

2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol (V).

Für die Darstellung[1]) empfehlen sich folgende Änderungen: 5 g 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol werden in 13 ccm Eisessig (statt 60 ccm) gelöst und die Bromierung wird mit 12 g Brom und 2 ccm Eisessig vorgenommen. Die Temperatur ist während der Bromierung zwischen 38 und 45° zu halten. Bei größerem Ansatz ist das Brom portionenweise

[1]) H. Fischer u. H. Scheyer, A. 434, 244 (1923).

Digitized by Google

und eventuell unter Kühlung zuzusetzen. Das abgesaugte Produkt wird einmal mit Eisessig und dann zwei- bis dreimal mit 60-proc. Essigsäure gewaschen. (Diese Waschlauge darf wegen ihres Wassergehaltes nicht zur Mutterlauge gegeben werden!) Man erhält so ein schneeweißes sauberes Produkt, das ohne weiteres verarbeitet werden kann. Die Mutterlauge scheidet nach längerem Stehen noch beträchtliche Mengen Bromprodukt ab; schließlich kann der Rest durch allmähliches Zutropfen von Bisulfitlauge bei höchstens 20° Temperatur gefällt und durch Umfällen aus Chloroform-Petroläther rein erhalten werden.

Bis-(3-Carbäthoxy-4-methyl-2-pyrryl-)äthan (II).

1 Mol. des Bis-(4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-pyrryl-)äthans [1]) wird in Alkohol gelöst und mit 2 Mol. wäßriger Natronlauge etwa 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wird nun abgedampft, das Natriumsalz mit Wasser aufgenommen, nach dem Abkühlen filtriert zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials, das Filtrat mit Spiritus auf das doppelte Volumen aufgefüllt und bei 70° die freie Säure mit verdünnter H_2SO_4 unter Rühren in gut filtrierbarem Zustande gefällt, Schmelzp. 225° (Zers.). Nach dem Trocknen wird die Dicarbonsäure, wie bei der entsprechenden Methandicarbonsäure, in kleinen Portionen im Vakuum der Brenzreaktion unterworfen bei 180—200°. Man erhält so ein rein weißes, krystallisiertes Produkt. Aus 6 g Säure wurden 2 g decarboxyliertes Methan erhalten = 43 Proc. d. Th. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 171°. Krystallform längliche Plättchen. Es ist in Chloroform, Alkohol und Äther gut löslich, in Wasser unlöslich. — In geringer Menge konnte auch hier wie beim Methan (vgl. S. 127) die Bildung von β,β'-Methyl-carbäthoxypyrrol beobachtet werden.

3,345 mg Subst.: 8,010 mg CO_2, 2,220 mg H_2O. — 5,947 mg Subst.: 0,467 ccm N_2 (17°, 725 mm Hg).

$C_{16}H_{24}N_2O_4$	Ber. C 65,02	H 7,28	N 8,43
	Gef. „ 65,31	„ 7,42	„ 8,70.

Bis-(3-Carbäthoxy-4-methyl-5-formyl-2-pyrryl)-äthan (IV).

1 g obigen α-freien Athans wird in Chloroform gelöst und in die eisgekühlte Lösung nach Zugabe von 1 ccm wasserfreier Blausäure ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Nach

[1]) A. **439**, 192 (1924).

Digitized by Google

kurzer Zeit beginnt sich das salzsaure Imin auszuscheiden und nach und nach erstarrt die ganze Lösung zu einem dicken Krystallbrei, der, abgesaugt, mit Chloroform und Äther gewaschen wird. Das so gewonnene salzsaure Imin wird mit verdünntem Alkohol verkocht. Die Ausscheidung des Aldehyds beginnt schon während des Kochens und wird durch Kühlen mit Eis vervollständigt. Schmelzp. 219°. Krystallform aus Alkohol, langgestreckte, rosettenartig verwachsene Nadeln. Läßt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren, ist in Chloroform leicht löslich, in Wasser unlöslich.

3,595 mg Subst.: 8,200 mg CO_2, 2,045 mg H_2O. — 3,721 mg Subst.: 0,240 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{20}H_{24}N_2O_6$	Ber. C 61,82	H 6,23	N 7,22
	Gef. „ 62,21	„ 6,36	„ 7,22.

Derivate des Äthan-dialdehyds.

Phenylhydrazon. Die alkoholische Lösung des Aldehyds wird mit Phenylhydrazin ¼ Stunde gekocht, beim Abkühlen scheidet sich das Phenylhydrazon in prismatischen Stäbchen aus. Schmelzp. 248° unter Zers. In Alkohol fast unlöslich, ebenso in Chloroform, Benzol und Xylol, löslich in Eisessig. Zur Analyse wird aus Pyridin-Alkoholgemisch umkrystallisiert.

3,128 mg Subst.: 0,418 ccm N (17°, 715 mm).

Ber. N 14,79 Gef. N 14,80.

Oxim. Eine Lösung des Aldehyds in Chloroform wird mit einer mit Soda neutralisierten wäßrigen Lösung von 2¼ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und hierauf so viel Alkohol zugegeben, daß eine klare Lösung entsteht. Nach eintägigem Stehen bei etwa 40° wird das Lösungsmittel verdampft, Wasser zugesetzt, das ausfallende Oxim aus Pyridin-Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 245° unter Zers. In allen Lösungsmitteln schwer löslich.

5,851 mg Subst.: 0,683 ccm N (15°, 725 mm).

Ber. N 13,39 Gef. N 13,20

Reduktion des Bis-(4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-pyrryl-)äthans mit Jodwasserstoff-Eisessig zu Bis-(4-methyl-2-pyrryl-)äthan (III).

0,5 g Äthan (I) werden mit 5 g Jodwasserstoff und 5 g Eisessig 2 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt, hernach mit Jodphosphonium entfärbt, Eisessig und Jodwasserstoff im Vakuum abdestilliert, der Rückstand bei alkalischer Reaktion mit Wasserdampf (besser mit überhitztem) abgetrieben. Hierbei geht ein bereits im Kühler sehr schön krystallisierender Körper

Digitized by Google

über mit einem an Pilze erinnernden Geruch. (Derselbe Körper kann auch aus obigem Äthan durch Verseifen mit Alkali und nachheriger Destillation oder durch Verseifen mit 70-proc. Schwefelsäure und folgender Wasserdampfdestillation erhalten werden.) Schmelzp. 135—136°. Krystallform: Blättchen. Läßt sich aus Alkohol–Wasser gut umkrystallisieren. In den meisten gebräuchlichen Solventien löslich. Ehrlichsche Aldehydreaktion stark positiv, von dunkelvioletter Farbe.

0,0990 g Subst.: 0,2784 g CO_2, 0,0766 g H_2O. — 0,1170 g Subst.: 15,9 ccm N (20°, 723 mm).

24 mg in 345 mg Campher. 14,5° Depression.

$C_{12}H_{16}N_2$	Ber. C 76,60	H 8,51	N 14,90	Mol.-Gew. 188
	Gef. „ 76,70	„ 8,66	„ 15,10	„ 192.

Kondensation des Bromproduktes mit α- und β-freien Pyrrolen zu asymmetrischen Dipyrrylmethanen.

1. *Mit 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol* (IX): 1,06 g des obigen Bromproduktes werden in siedendem Methylalkohol gelöst — es bildet sich hierbei das kondensationsfähige Methoxyderivat; dazu gibt man 0,65 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol (1 Mol.) und einige Tropfen konz. Salzsäure. Beim Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade scheidet sich nach kurzer Zeit das Methan in reinem krystallisierten Zustand ab. Um ein reines Produkt zu erhalten, wird heiß abgesaugt. Schmelzp. 160°. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol ebenso. Krystallform: Zu Haufen angeordnete Nadeln.

0,1351 g Subst.: 0,3087 g CO_2, 0,0879 g H_2O. — 0,1500 g Subst.: 9,7 ccm N (18°, 720 mm). — 0,0112 g Subst.: in 0,1066 g Campher 10,5° Depression.

$C_{21}H_{28}N_2O_6$	Ber. C 62,35	H 6,97	N 6,93	Mol.-Gew. 404
	Gef. „ 62,35	„ 7,28	„ 7,18	„ 400.

2. *Mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol* (VIII): Genau wie bei 1. Schmelzp. 157—158°.

0,1870 g Subst.: 11,9 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{21}H_{28}N_2O_6$ Ber. N 6,93 Gef. N 7,11.

3. *Mit dem Pyrrol von Hantzsch* (X): Genau wie bei 1. Schmelzp. 156—157°.

0,1821 g Subst.: 11,7 ccm N_2 (17°, 721 mm).

$C_{21}H_{28}N_2O_6$ Ber. N 6,93 Gef. N 7,17.

Digitized by Google

Jedes dieser Methane gibt mit einem der beiden anderen Schmelzpunkts-Depression.

Selbst-Kondensation des Methoxy-derivates zum symmetrischen Bis-(3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-pyrryl-)methan (XI).

1. Methode. 12 g Bromprodukt werden in 20 ccm heißem Methylalkohol gelöst; dazu werden in kleinen Portionen innerhalb einer halben Stunde 10 ccm wäßrige Bromwasserstoffsäure (d = 1,49) gegeben und 6—7 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Beim Erkalten krystallisiert das Methan in schwarzen, schmierigen Massen aus. Diese werden abgesaugt, gut ausgepreßt, mit Spiritus nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Krystallform: An zwei gegenüberliegenden Ecken abgeplattete Rhomben. Schmelzp. 134°. Die Mutterlauge wird auf dem Wasserbade im offenen Gefäß so lange eingedampft, bis aller Methylalkohol verschwunden ist und dann erkalten gelassen. Die über einer schwarzen Schmiere stehende Flüssigkeit wird abgegossen, mit der 3—4 fachen Menge Wasser verdünnt und eventuelle Krystallisation abgewartet. Ausfallende Massen werden wieder auf Methan verarbeitet unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Die schwarze Schmiere wird mit nicht zuviel heißem Spiritus auf dem Wasserbade gelöst und langsam erkalten gelassen, wobei nochmals Methan auskrystallisiert, das wie oben zu reinigen ist. Gesamtausbeute 65 Proc.

2. Methode. Das Äthoxyderivat des Bromproduktes wird in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit gleichen Gewichtsteilen Aluminiumchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Danach wird das Lösungsmittel abgedunstet, mit Wasser und Salzsäure die Aluminiumverbindung zersetzt, was gelegentlich sehr heftig geht, mit Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mehrmals mit verdünntem NaOH ausgeschüttelt und die auf ein kleines Volumen eingeengte Lösung mit Petroläther gefällt. Zur weiteren Reinigung wird aus Aceton umkrystallisiert. Schmelzp. 134°.

Auch die intermediär entstehende Aluminiumverbindung kann isoliert werden; sie läßt sich aus Alkohol, Aceton und Chloroform umkrystallisieren, schmilzt bei 153°. Der Chlor- und Aluminiumgehalt stimmen auf die Bruttoformel $C_{34}H_{44}O_8Al_2Cl_2$ = 2 Pyrrole + 2 $AlCl_3$—2 HCl.

Digitized by Google

3. Methode. Das Brommethylpyrrol wird in Benzollösung mit gleichen Gewichtsteilen Zink etwa 8 Stunden gekocht, vom Zink abfiltriert, das Benzol abgedampft, der ölige Rückstand mit Eisessig aufgenommen und hieraus durch vorsichtiges Versetzen mit Wasser das krystallisierte Methan gewonnen. Schmelzpunkt 134°. Der Mischschmelzpunkt mit Äthan ergab erhebliche Depression.

Zur Darstellung des Methans ist die erste Methode am besten geeignet. Das Methan ist in Chloroform sehr leicht löslich, kann mit Petroläther daraus gefällt werden, schwerer löslich in Aceton und Alkohol, die sich zum Umkrystallisieren eignen.

0,1115 g Subst.: 0,2423 g CO_2, 0,0666 g H_2O. — 0,1579 g Subst.: 6,3 ccm N (18°, 721 mm). — 4,048 g Subst.: 8,060 mg AgJ.

0,1509 g Subst. ergeben in 18,02 g Phenol 0,133° Depression.

10,2 mg Subst.: ergeben in 117,6 mg Campher 8° Depression.

$C_{28}H_{30}N_2O_8$

Ber. C 59,70	H 6,54	N 6,06	C_2H_5O 38,99	Mol.-Gew. 462,2	
Gef. „ 59,27	„ 6,67	„ 6,32	38,20	„ 453, 434.	

Reduktion des Methans mit Jodwasserstoff–Eisessig.

Das Methan wird der beim Blutfarbstoffabbau üblichen Reduktion mit Jodwasserstoff–Eisessig unterworfen und das Reaktionsprodukt alkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat riecht stark nach Dimethylpyrrol und gibt in der Kälte sehr deutlich die Ehrlichsche Aldehydreaktion. Der ätherische Extrakt liefert mit Diazobenzolsulfosäure den typischen α-Azofarbstoff. (Das Methan wurde also gespalten im Gegensatz zum entsprechenden *Äthan*, wo die C—C-Brücke unter denselben Bedingungen erhalten bleibt.)

Partielle Verseifung obigen Methans (XI).

4 g des Methans werden in Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 0,69 g Ätznatron am Rückflußkühler so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag mehr gibt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird mit warmem Wasser aufgenommen, erkalten gelassen und vom unverseiften Ausgangsmaterial abfiltriert. Das Filtrat wird mit Alkohol auf das doppelte Volumen aufgefüllt

Digitized by Google

und bei etwa 70° mit verdünnter Schwefelsäure unter Rühren gefällt. Man erhält so eine gut filtrierbare Säure. Sie wird nach dem Erkalten abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und fein pulverisiert. 0,4 g Ausgangsmaterial werden unverseift zurückerhalten, an Säure erhält man 2,98 g = 100 Proc. d. Th. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 254° unter Zers.

0,1685 g Subst.: 11,15 ccm N (17°, 722 mm).

Ber. N 6,89 Gef. N 7,38.

Decarboxylierung der Dicarbonsäure (XIV).

0,5 g obiger Säure werden im Reagenzglase unter Evakuieren im Ölbade auf 210° erhitzt. Hierbei sublimiert in 5—6 Stunden das freie Methan an die kälteren Stellen. Ist die CO_2-Abspaltung beendet, wird das Glas unten abgesprengt und das Sublimat herausgebrochen. Man erhält 0,23 g Rohprodukt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bleiben 0,13 g analysenreines Material = 35 Proc. d. Th. vom Schmelzp. 173°. Das Methan ist in Chloroform sehr gut löslich, weniger in Äther, aus Alkohol läßt es sich sehr gut rein erhalten.

4,198 g Subst.: 11,950 mg CO_2, 3,110 mg H_2O. — 4,426 mg Subst.: 0,3645 ccm N (17°, 721 mm). — 3,993 mg Subst.: 6,180 mg AgJ.

$C_{17}H_{22}N_2O_4$	Ber. C 64,11	H 6,97	N 8,80	C_2H_5O 28,10
	Gef. „ 64,29	„ 7,08	„ 9,18	„ 29,76.

Bei der Destillation der Dicarbonsäure setzt sich über dem decarboxylierten Methan ein in Würfeln krystallisiertes Sublimat an, das sich durch Schmelz-, Mischschmelzpunkt und Stickstoffbestimmung identisch mit dem β-Methyl-β'-carbäthoxypyrrol erwies. Schmelzp. 73°. Es tritt also geringfügige Spaltung des Methans bei der Brenzreaktion ein.

4,952 mg Subst.: 0,402 ccm N (14°, 724 mm).

Ber. N 9,15 Gef. N 9,19.

Kondensation mit Dimethylamino-benzaldehyd.

Das carbäthoxylierte Methan XIV ist ausgezeichnet durch eine intensive Ehrliche Aldehydreaktion und das Kondensationsprodukt ist so gut wie unlöslich. Leider gelang die Krystallisation nicht, die durch Reinigung über das Perchlorat versucht wurde. Nach mehrmaligem Umfallen wurde vorläufig das amorphe dunkelrot gefärbte Produkt analysiert. Bis 300° kein Schmelzpunkt.

4,490 mg Subst.: 11,315 mg CO_2, 2,790 g H_2O. — 4,293 mg Subst.: 0,3606 ccm N (20°, 722 mm).

Digitized by Google

$C_{24}H_{44}N_4O_6$	Ber. C 68,14	H 7,19	N 9,09
	Gef. „ 68,76	„ 6,95	„ 9.29.

Bis-(2-Formyl-4carbäthoxy-3-methyl-pyrryl-)methan (XV).

0,7 g des obigen Methans werden in gut trocknem Zustande in wasserfreiem Chloroform gelöst und unter Eiskühlung nach Zusatz von 1 ccm wasserfreier Blausäure langsam Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Dieser wird abgesaugt, was wegen der enormen Feinheit des Imin-chlorhydrats ziemlich schwer geht, mit Chloroform nachgewaschen, auf Ton trocken gepreßt und mit 50-proc. Alkohol verkocht. Hierbei geht zunächst alles in Lösung, um dann plötzlich zu einem dicken Krystallbrei zu erstarren. Nach dem Absaugen wird der Aldehyd aus Alkohol umkrystallisiert. Lanzettförmige Nadeln; Schmelzp. 188°. Der Aldehyd ist in Chloroform sehr löslich, läßt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren, im Wasser fast unlöslich. Auch in konz. Salzsäure löst sich der Aldehyd glatt auf, erleidet dabei aber Umwandlung besonders beim Erwärmen, wobei sich ein dunkelbraunes, amorphes Produkt ausscheidet. Dieser Körper gibt in Eisessig-Salzsäure-Lösung ein deutliches Bandenspektrum: (628,2, 578,5, 487,0, E.-Abs. 433,0).

3,792 mg Subst.: 8,449 mg CO_2, 2,105 mg H_2O. — 4,510 mg Subst.: 0,3234 ccm N (18°, 702 mm).

$C_{19}H_{22}N_2O_6$	Ber. C 60,93	H 5,93	N 7,49
	Gef. „ 60,77	„ 6,21	„ 7,76.

Derivate des Dialdehyds.

Di-phenylhydrazon. Der Aldehyd wird in Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin am Rückflußkühler gekocht. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Di-phenylhydrazon aus der kochenden Flüssigkeit aus. Zur Analyse wird aus Eisessig umkrystallisiert; in Alkohol ist es kaum löslich. Schmelzpunkt 246—247° unter Dunkelfärbung. Krystallform mikroskopisch kleine Würfel.

3,990 mg Subst.: 0,544 ccm N (17,5°, 722 mm).

$C_{31}H_{34}N_6O_4$ Ber. N 15,16 Gef. N 15,22.

Di-Oxim. Eine konz. wäßrige Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat (0,21 g) wird mit fester Soda neutralisiert und dazu eine chloroform-alkoholische Lösung des Dialdehyds (0,37) gegeben. Die Lösung wird bei 40° einige Stunden stehen gelassen, dann das Di-Oxim mit Wasser ausgefällt

Digitized by Google

und aus Alkohol umkrystallisiert. Ab 215° tritt Verfärbung, bei 221° Schmelzen ein.

5,067 mg Subst.: 0,469 ccm N (18°, 698 mm).

$C_{19}H_{24}N_4O_6$ Ber. N 13,86 Gef. N 13,62.

Bis-(3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-2-)methan (XII).

1 g 2-brommethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol werden in 5 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1,46) 2—3 Stunden unter Rückfluß am Wasserbad gekocht. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in schmierigen Klumpen ab. Man läßt das Lösungsmittel völlig verdunsten und krystallisiert aus Alkohol um. Schmelzp. 126°. Farblose Nadeln. Sehr leicht in allen organischen Lösungsmitteln löslich, auch in Petroläther.

3,468 mg Subst.: 8,546 mg CO_2, 2,567 mg H_2O. — 5,687 mg Subst.: 0,381 ccm N (17°, 724 mm).

$C_{21}H_{30}O_4N_2$ Ber. C 67,33 H 8,08 N 7,48
Gef. „ 67,20 „ 8,28 „ 7,51.

Die Dehydrierung mit Ferrichlorid zum entsprechenden Methen gelang nicht. Dagegen tritt mit wenig Brom in Eisessig sofort die oben beschriebene rote Methenfarbe auf. Das Methen konnte jedoch infolge seiner Leichtlöslichkeit bei der vorhandenen geringen Substanzmenge noch nicht isoliert werden.

Die durch Verseifen gewonnene Dicarbonsäure spaltet im Vakuum bei 160° Kohlendioxyd ab.

2-Formyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol (XVI).

3 g Bromprodukt (V) werden in so viel Eisessig gelöst, daß bei 50—60° noch alles in Lösung bleibt, dann in eine wäßrige Chromsäureanhydrid-Lösung (2 g CrO_3) in möglichst schnellem Tempo eingetragen. Die Reaktion geht sehr lebhaft vor sich und wird zweckmäßig durch Kühlen mit Wasser während des Zusammengießens gemäßigt, besonders bei größeren Ansätzen ist dies nötig. Es empfiehlt sich nicht, Ansätze mit mehr als 6 g Bromprodukt zu machen, da sonst der enorm heftigen Reaktion schwer Herr zu werden ist. Das umgekehrte Verfahren, Zugabe der Chromsäurelösung zum Bromprodukt, führt zu keinem so guten Resultat. Ist die Hauptreaktion vorüber, verdünnt man mit Wasser, so daß eben noch keine

Digitized by Google

Trübung eintritt, erhitzt gerade zum Sieden und läßt dann erkalten, wobei der Aldehyd im reinsten Zustande in langen haarfeinen, pfauenfederartig verzweigten Nadeln auskrystallisiert. Sie werden abgesaugt und mit Wasser zur Entfernung der Chromsalze gewaschen; man erhält ein blendend weißes Produkt vom richtigen Schmelzp. 125°. Ausbeute 1,3 g = 52 Proc. d. Th.

Aus der Mutterlauge krystallisieren nach starkem Verdünnen mit Wasser noch etwa 0,2 g aus, die aber nicht reiner Aldehyd sind. Schmelzp. 113—117°.

Auch mit Kaliumpermanganat läßt sich die Oxydation zum Aldehyd durchführen, doch ist hierbei die Ausbeute weniger gut. Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, wenig in heißem Wasser, sehr gut löslich in verdünnten Alkalien, zersetzt sich aber bei längerem Stehen damit.

Derivate des Aldehyds: *Phenylhydrazon*: Erhalten durch Kochen der alkoholischen Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin; aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 125°.

Ber. N 12,25 Gef. N 12,57.

Oxim. Erhalten durch 12 stündiges Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Aldehyd und Hydroxylamin. Schmelzp. 139°, aus Alkohol umkrystallisiert.

Ber. N 10,44 Gef. N 10,73.

Nitril. Aus dem Oxim wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat das *Nitril* gewonnen. Schmelzp. 153—154°. Krystallform: Nadeln. Es ist in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Aceton gut löslich, läßt sich leicht aus Alkohol-Wasser umkrystallisieren, löst sich wie der Aldehyd auch in verdünnten Alkalien, ist sehr schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Aus der ätherischen Lösung läßt es sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff abscheiden. Seine Verseifung zur entsprechenden Carbonsäure gelang nicht.

0,1121 g Subst.: 0,2352 g CO_2, 0,0573 g H_2O. — 0,1512 g Subst.: 15,4 ccm N (17°, 714 mm).

$C_{18}H_{14}N_2O_4$ Ber. C 57,57 H 5,64 N 11,20
Gef. „ 57,22 „ 5,72 „ 11,36.

Reduktion des Aldehyds zu Dimethylpyrrol.

3 g Aldehyd werden zusammen mit 45 ccm einer 7-proc. Natriumalkoholatlösung und 1 g Hydrazinhydrat im Einschlußrohr 5 Stunden auf 150° erhitzt; danach wird mit Wasserdampf abgetrieben. Es geht Dimethylpyrrol in reichlicher Menge über, das durch seinen Azofarbstoff und sein Pikrat identifiziert wurde. Schmelzpunkt des Pikrats 88°.

Digitized by Google

Umsetzung des Bromkörpers (V) *mit Natriumacetat.*

1 g Bromprodukt wird mit der 2—4 fachen Menge Natriumacetat und Eisessig 1—2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Acetat aus. Es wird aus Chloroform-Petroläther und aus Alkohol umkrystallisiert und ist dann analysenrein. Schmelzp. 114—115°. Krystallform: Nadeln.

0,1090 g Subst.: 0,2258 g CO_2, 0,0633 g H_2O. — 0,1764 g Subst.: 7,4 ccm N (16°, 723 mm).

$C_{14}H_{19}NO_6$	Ber. C 56,60	H 6,40	N 4,72
	Gef. „ 56,50	„ 6,50	„ 4,73.

Bei der Verseifung mit 2-proc. methylalkoholischer Salzsäure wird der Methyläther erhalten. Dieser geht mit starker Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure bei gelinder Behandlung in das betreffende Halogenmethyl(V) über, bei längerer Einwirkung erhält man Methan (XI).

Berichtigung.

A. **447**, S. 51, Zeile 3 von oben lies statt 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrryläthylen: „2,3-Dimethyl-4-carbäthoxypyrryläthylen".

Über eine neue Gewinnung von Pyrrol-α-aldehyden, sowie über stabile Tripyrrylmethane;[1]

von *Hans Fischer* und *Paul Ernst.*

(Eingelaufen am 16. Februar 1926)

Brom wirkt auf trisubstituierte Pyrrole unter Farbstoffbildung ein, auf tetrasubstituierte Pyrrole unter Bildung von farblosen Brom-Substitutionskörpern[2]), Reaktionen, die mit H. Scheyer[3]) einer näheren Bearbeitung unterzogen wurden. Wir stellten fest, daß die Farbstoffe Dipyrrylmethene sind und

---

[1]) IV. Mitteilung über halogensubstituierte Pyrrole.

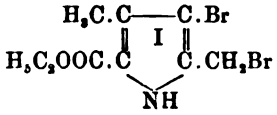
[2]) Sitzungsberichte der Bayerischen Akademie der Wissenschaften 1915, S. 401.

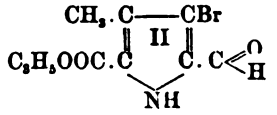
[3]) A. **434**, 237 (1923); **439**, 185 (1924).

Digitized by Google

daß Brom in tetrasubstituierte Pyrrole substituierend in eine α-ständige Methylgruppe eintritt, wenn in α-Stellung ein Carbäthoxyrest enthalten ist.

Zunächt unterwarfen wir das 2-Brommethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol (I)





einer näheren Untersuchung. Dieses Pyrrol ist schon in der genannten Arbeit mit Scheyer beschrieben und wurde durch Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrol erhalten. Hierbei trat außer der Bromierung in α-Stellung die Verdrängung des Acetyls in β-Stellung durch Brom ein.

Viel einfacher gelangt man zu dem Pyrrol I durch Bromierung von 2,4-Dimethyl-3-brom-5-carbäthoxypyrrol, welches von Herrn von Lippert[1]) durch die direkte Bromierung von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol gewonnen wurde. Aus diesem Pyrrol entsteht mit 85 Proc. Ausbeute der Körper I. Wie schon mit Scheyer gefunden wurde[2]), läßt sich dieser in sehr guter Ausbeute mit Anilin zum 2-Methylenanilin-4-methyl-3-brom-5-carbäthoxypyrrol umsetzen. Das Anilid läßt sich nun leicht zur Schiffschen Base dehydrieren, eine Verbindung, die sehr reaktionsfähig zu sein scheint, u. a. glatt Chlorwasserstoff addiert. Auf weitere Umsetzungen werden wir später zurückkommen. Bemerkenswerterweise schmilzt die Schiffsche Base nur um 1° tiefer wie das Anilid; dagegen gibt der Mischschmelzpunkt zwischen den beiden Körpern eine starke Depression; hierdurch ist die Verschiedenheit, die auch durch die Elementaranalyse bestätigt ist, eindeutig festgestellt.

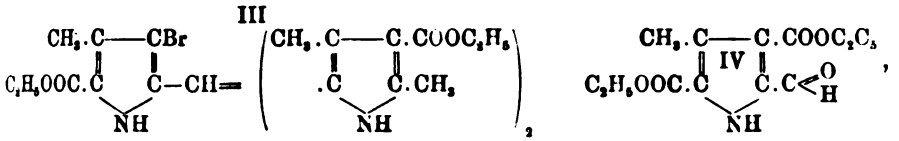
Durch Verseifung läßt sich sowohl aus der Schiffschen Base wie dem Chlorwasserstoff-Additionsprodukt in guter Ausbeute der 5-Carbäthoxy-4-methyl-3-brom-2-pyrrolaldehyd (II) schön krystallisiert gewinnen.

Aldehyd II kondensiert mit 2 Mol. Dimethylcarbäthoxypyrrol in glatter Reaktion zum Tripyrrylmethan (III)

---

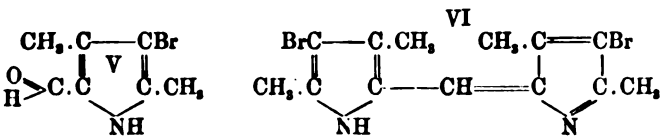
[1]) Unveröffentlicht. [2]) A. 439, 190 (1924).

Digitized by Google



das noch einer eingehenden Bearbeitung unterzogen werden muß. Dieses Tripyrrylmethan ist durch große Stabilität ausgezeichnet und dies ist scheinbar bedingt durch die negativen Substituenten in den Pyrrolkernen, denn wir haben das gleich noch näher zu beschreibende 2-Formyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol (IV) ebenfalls mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol, sowie 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol kondensiert und daraus die entsprechenden *stabilen* schön krystallisierenden Tripyrrylmethane erhalten.

Diese stabilen Tripyrrylmethane geben mit energischen Oxydationsmitteln Farbreaktionen, die nicht porphyrinähnlich sind. Das eingangs erwähnte 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-brompyrrol läßt sich in α-Stellung zu einer unbeständigen Carbonsäure verseifen, die durch interessante Umsetzungen ausgezeichnet ist, auf die wir demnächst des Näheren zurückkommen werden. Vorläufig sei nur die Umsetzung mit Blausäure erwähnt, die zu dem schön krystallisierenden 2,4-Dimethyl-3-brom-5-formylpyrrol (V) führt,



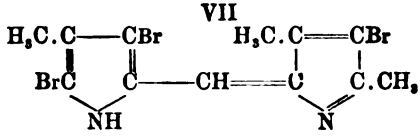
das durch Oxim und Semicarbazon charakterisiert wurde. Der Aldehyd läßt sich mit Hilfe von Salzsäure glatt kondensieren zum Chlorhydrat des Methens (VI). Durch Behandeln mit Chloroform und Soda in der üblichen Weise gelingt es dann leicht, daraus das zugrunde liegende Methen (VI) zu erhalten, das sich als identisch mit dem durch Einwirkung von Brom auf Bis-(2,4-Dimethylpyrrol)-methan entstehenden Bis-(2,4-Dimethyl-3-brompyrryl)-methen[1]) erwies.

Läßt man auf die Carbonsäure (durch Verseifung von I erhalten), 2 Mol. Brom einwirken, so tritt unter Kohlensäure-

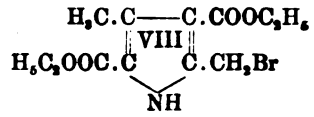
[1]) Sitzungsber. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften 1915, S. 415.

Digitized by Google

abspaltung ein prachtvoll krystallisierendes Methen auf, das sich als identisch erwies mit dem bereits mit Scheyer beschriebenen[1]) Methen (VII)



VII



VIII

für das noch kein strenger Konstitutionsbeweis erbracht ist; daß die Umsetzung der gebromten Carbonsäure zu demselben Körper führt, der auch bei der Bromierung des 2,4-Dimethylpyrrols entsteht, spricht außerordentlich im Sinne der bereits früher angenommenen Reaktionsweise.[2]) Offensichtlich tritt zunächst Bromierung der Methylgruppe in α-Stellung ein. Durch den gebildeten Bromwasserstoff erfolgt dann sekundär die Abspaltung der Carboxylgruppe und Ersatz dieser durch Brom. Das intermediär gebildete 2-Brom-methyl-3-brom-4-methyl-5-brompyrrol reagiert dann mit dem durch überschüssigen Bromwasserstoff decarboxylierten Pyrrol zum Methan, das dann durch Brom zum Methen oxydiert wird. Alles spricht dafür, daß die zweifach gebromte Carbonsäure isolierbar ist, denn im ersten Stadium der Reaktion, ehe die Kohlendioxydentwicklung einsetzt, tritt ein farbloser Körper auf, der sich dann mit großer Geschwindigkeit unter Kohlendioxydentwicklung zum Farbstoff umsetzt. Die Reaktion soll gelegentlich in allen Einzelheiten noch scharf aufgeklärt werden.

Brompyrrol (VIII) wurde schon mit Scheyer zum *Anilid* umgesetzt und die Dehydrierung zur Schiffschen Base gelang in guter Ausbeute. Hier besteht ein starker Schmelzpunktsunterschied zwischen Anilid und Schiffscher Base; die Schiffsche Base schmilzt um 43° tiefer als das Ausgangsmaterial. Ein Chlorwasserstoff-Additionsprodukt ist hier nicht faßbar und zwar deshalb nicht, weil momentan durch den Einfluß von Salzsäure eine Spaltung zu salzsaurem Anilin und dem freien Aldehyd IV erfolgt.

Der Aldehyd IV geht durch Behandlung mit Hydrazin und Natriumäthylat unter Abspaltung der beiden Carbäthoxy-

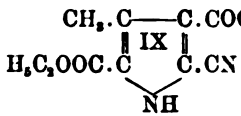
[1]) A. a. O. S. 242 (1923). [2]) A. a. O. S. 241 (1923).

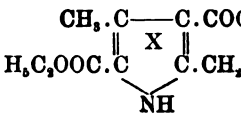
Digitized by Google

reste in guter Ausbeute in *Dimethylpyrrol* (Halbig) über, auch eine Bestätigung der Konstitutionsauffassung im Sinne von IV. Durch Natronkalk-Destillation entsteht *β-mono-Methylpyrrol*, das durch den Siedepunkt von 148° erkannt wurde und in das sich leicht über die Grignardsche Verbindung mit Chlorkohlensäureester ein Carbäthoxyrest einführen läßt, vom Schmelzpunkt 56°. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Beim Aldehyd IV ist die außerordentliche Stabilität besonders auffällig. So gelang es bei diesem ebensowenig wie beim Aldehyd II, Methene zu gewinnen, auch trat durch Einwirkung von Säuren keine Abspaltung des Aldehydrestes ein, eine Reaktion, die sonst ja für die alkylierten Pyrrolaldehyde charakteristisch ist im Gegensatz zum Pyrrol-α-aldehyd, der recht stabil ist.

Durch die negativen Substituenten bei Aldehyd II und IV wird der Pyrrolkern anscheinend in seinen Eigenschaften ungefähr gleich dem Pyrrol selbst und daher kommt die Stabilität. Bemerkenswerterweise sind auch beide Aldehyde in Alkali löslich, eine Eigenschaft, die offenbar auch durch die Substituenten des Pyrrolkerns hervorgerufen wird, die den Effekt hat, daß Salzbildung an der Imidgruppe stattfindet. Diese Auffassung wird noch dadurch bestärkt, daß das oben erwähnte Nitril von der Konstitutionsformel (IX)





glatt als einbasische Säure titrierbar ist, während beim Aldehyd dies nicht gelingt. Durch die Umwandlung der Aldehydgruppe in den Nitrilrest wird das substituierte Pyrrol ungefähr einem bromierten Phenol vergleichbar.

Die auffallende Stabilität des Aldehyds IV berechtigte zu der Hoffnung, durch katalytische Reduktion hier einen stabilen Alkohol zu erhalten. In der Tat erhielten wir auf diesem Wege glatt den Alkohol (X), der genau so wie der Aldehyd sich als sehr stabil erwies und deshalb in absoluter Analogie zu den von Zelinsky dargestellten Pyrrolalkoholen steht im Gegensatz zu den früher beschriebenen labilen Pyrrolalkoholen.[1])

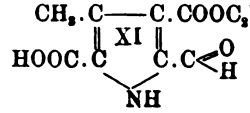
[1]) A. **443**, 114 (1925) und A. **446**, 229 (1926).

Digitized by Google

Über die Umsetzungen des Alkokols mit trisubstituierten Pyrrolen zu Methanen ist bereits in der Arbeit mit **Halbig** berichtet. Der Alkohol gibt ein schön krystallisierendes Acetat, mit Bromwasserstoff läßt er sich leicht verestern und geht rückwärts über in Pyrrol VIII, ganz im Gegensatz zu den früher beschriebenen Pyrrolalkoholen, die durch Einwirkung von Bromwasserstoff momentan Brommethyl abspalten und in das entsprechende Methan übergehen.[1])

Zu erwähnen wäre noch kurz, daß wir hier einen völligen Kreislauf von Reaktionen vor uns haben. Mit VIII als Ausgangsmaterial läuft der Weg über Anilid, Schiffsche Base, Aldehyd IV, Alkohol X zum Bromkörper VIII zurück. Bemerkenswert ist die letztgenannte Reaktion auch wegen der Analogie zum Verhalten des Hämatoporphyrins gegen Eisessigbromwasserstoff. Auch hier lassen sich die HO-Gruppen mit Bromwasserstoff glatt durch Brom ersetzen; von dem Bromid aus führt dann rückwärts wieder der Weg sowohl zum Hämatoporphyrin wie auch zu der Tetramethylverbindung.

Aldehyd IV läßt sich in α-Stellung leicht verseifen zur Carbonsäure (XI)



die durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und in Wasser auffallend leicht löslich ist, ein Verhalten, das wieder sichtlich auf den Einfluß der negativen Substituenten zurückführbar ist. Beim Erhitzen im Hochvakuum tritt Kohlendioxydabspaltung ein und es ist in sehr schlechter Ausbeute ein in Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzp. 119—120° isolierbar, der wahrscheinlich das 3-Carbäthoxy-4-methyl-5-formylpyrrol ist. Der Körper muß noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

Durch energische Verseifung läßt sich IV in die Dicarbonsäure überführen, die sehr stabil ist. Auch die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe ist sichtlich bedingt durch den Einfluß der negativen Substituenten, denn auch die aus Aldehyd II durch

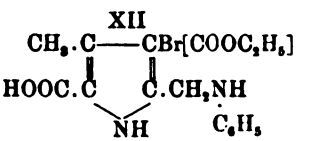
[1]) A. **443**, 114 (1925) und A. **446**, 229 (1926).

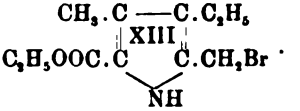
Digitized by Google

Verseifung darstellbare freie Carbonsäure zeigt dieselbe Haftfestigkeit der Carboxylgruppe.

Werden die negativen Substituenten dann durch Äthylgruppen oder auch Propionsäurereste ersetzt, dann tritt umgekehrt eine enorme Lockerung der Carboxylgruppe ein. So verliert die Kryptopyrrol-α-carbonsäure bereits beim Umkrystallisieren aus Wasser ihre Carboxylgruppe und ebenso unbeständig sind die in α-Stellung carboxylierten Dimethyl-pyrryl-β-propionsäuren.

In diesem Zusammenhang sei auch noch auf das merkwürdige Verhalten der Anilide XII





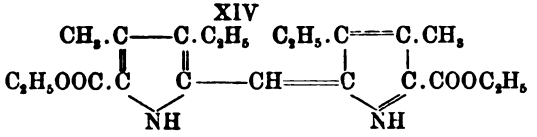
hingewiesen. Beide Verbindungen sind in Alkali und in Säure löslich und spalten beim Erhitzen Anilin und Kohlendioxyd ab. Diese Eigenschaften erklären sich nach dem vorher Gesagten ohne weiteres. Die Carboxylgruppe bedingt die Alkalilöslichkeit, die beiden Imingruppen die Säurelöslichkeit und durch den Eintritt des Anilinrestes in die Seitenkette ist offenbar die Lockerung der Carboxylgruppe bedingt. Nicht leicht verständlich ist aber die Tatsache, daß die Ester beider Säuren säureunlöslich sind. Erst in konz. Mineralsäure tritt hier Lösung ein. Diese Verhältnisse erinnern an das Verhalten von Hämatoporphyrinester und Ooporphyrinester, die auch in Säuren weniger löslich sind als die freien Porphyrine. Küster[1]) erklärt dies durch Betainbildung.

Im Anschluß an die Untersuchung der in α-Stellung mit Carbäthoxy- und Methylgruppen substituierten Pyrrole berichten wir noch kurz über eine noch nicht völlig abgeschlossene Arbeit über das in α-Stellung carboxylierte Kryptopyrrol. Dieses Pyrrol liefert bei der Bromierung in sehr guter Ausbeute das bereits von Herrn Klarer gewonnene 2-Brom-methyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol (XIII). Die Untersuchung wurde damals mit Klarer nicht fortgeführt, weil die Gewin-

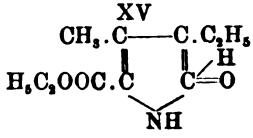
[1]) H. **109**, 127 (1920).

Digitized by Google

nung des α-Carbäthoxy-kryptopyrrols nur in sehr schlechter Ausbeute gelang. Nachdem jedoch für diesen Körper eine bequeme Darstellungsmethode über das 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol[1]) gefunden war, stand der weiteren Verarbeitung nichts mehr im Wege. Bei der Bromierung entsteht als Nebenprodukt ein roter intensiv gefärbter, gut krystallisierter Farbstoff, dem vielleicht die Konstitutionsformel XIV



XIV



XV

zukommt. Von XIII aus führt dann in glatter Reaktion der bereits oben beschriebene Weg über Anilid und Schiffsche Base zum schön krystallisierenden 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol (XV). Der Aldehyd wurde durch ein gut krystallisierendes Oxim charakterisiert. Im Gegensatz zum Aldehyd 2 und 4 ist dieser Aldehyd alkaliunlöslich offenbar wegen der Alkylreste in β-Stellung. Er ist auch erhältlich durch direkte Oxydation des Bromkörpers XIII mit Chromsäure, jedoch ist das Verfahren über die Schiffsche Base vorläufig vorzuziehen, ebenso dem Etardschen Verfahren, das in direkter Reaktion vom Carbäthoxy-kryptopyrrol zum Aldehyd XV führt.

Im Aldehyd XV sitzt der Formylrest wieder locker, wie durch die Umsetzung mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol bewiesen wurde. Beim Versuch, das gemischte Methen aus Aldehyd XV und dem genannten Pyrrol zu erhalten, stellte es sich heraus, daß bei der Anwendung von 2 Mol. Pyrrol das Methen des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols gebildet wird. Es hat also Aldehyd XV seinen Formylrest für das Brücken-Kohlenstoffatom hergegeben und durch diese Reaktion ist vielleicht ein bequemer Weg zu den β,β'-substituierten Pyrrolen gegeben. Nach Abspaltung der Formylgruppe aus XV wird wohl die Abspaltung des Carbäthoxyrestes auf keine allzu großen Schwierigkeiten mehr stoßen.

Für die Ausführung der zahlreichen Mikroanalysen sind wir Herrn Dr. Stern zu großem Dank verpflichtet, ebenso

[1]) B. 58, 2818 (1925).

Digitized by Google

danken wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ehrerbietigst für die Bereitstellung erheblicher Mittel zur Durchführung dieser Arbeit.

Versuche.

Neuer Weg zur Darstellung des 2-Brommethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrols.

2,4-Dimethyl-3-brom-5-carbäthoxypyrrol. 16,7 g reines 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol (carbonsäurefrei!) werden in wenig kochendem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zur siedend heißen Lösung ziemlich rasch 16 g Brom mit dem dreifachen Vol. Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, zutropfen lassen. Unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung geht die Reaktion vor sich. Gegen das Ende der Zugabe beginnt bereits die Ausscheidung des Bromprodukts, die durch kurzes Stehenlassen in der Kälte vollendet wird. Nach dem Filtrieren wird mit wenig Petroläther gewaschen und aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Schmelzp. 150°.

Dieser Körper wurde zuerst von v. Lippert[1]) dargestellt und analysiert.

20,280 mg Subst.: 32,360 mg CO_2, 9,580 mg H_2O. — 21,365 mg Subst.: 16,460 mg AgBr.

$C_9H_{12}O_2NBr$	Ber. C 43,90	H 4,90	Br 32,50
	Gef. „ 43,51	„ 5,20	„ 32,80.

Das eben beschriebene Monobromprodukt wird portionsweise weiter bromiert.

5,6 g werden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 40—50° mit 3,7 g Brom verdünnt mit dem 5—7 fachen Vol. Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Temperatur der unter großer Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktion soll dabei 50° nicht übersteigen. Stürmische Bromwasserstoffentwicklung. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedene Krystallmasse wird nach dem Filtrieren und Waschen mit wenig Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther mit wenig Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht, und nach dem Erkalten abfiltriert. Ein Umkrystallisieren ist nicht notwendig. Zersetzungspunkt 165—167°. Die Substanz wurde durch Überführen in das 2-Methylenanilin-3-brom-4-

[1]) unveröffentlicht.

Digitized by Google

methyl-5-carbäthoxypyrrol, Schmelzp. 129°, und Misch-Schmelzpunkt identifiziert. Ausbeute 85 Proc.

(2,4-Dimethyl-3-brom) (2,4-dibrom-3-methyl)methen.

Die 2,4-Dimethyl-3-brompyrrol-5-carbonsäure wird in wenig Eisessig aufgeschlämmt und auf einmal mit 3 Mol. Brom versetzt. Unter stürmischem Aufschäumen entweicht CO_2 und Bromwasserstoff. Es tritt intensive Rotfärbung ein. Nach dem Abkühlen scheiden sich verfilzte rote Nädelchen, die zuerst von H. Fischer und H. Scheyer erhalten wurden, aus. Durch Überführen in die freie Base wurde die von H. Fischer und H. Scheyer beschriebene Farbbase erhalten. Dunkelrote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz, Zersetzungspunkt 192°.

4,505 mg Subst.: 0,277 ccm N (17°, 704 mm). — 5,778 mg Subst. 7,53 mg AgBr. — 6,029 mg Subst.: 7,86 mg AgBr.

$C_{12}H_{11}N_2Br$ Ber. N 6,63 Br 56,70
Gef. „ 6,68 „ 55,46, 55,48.[1])

2,4-Dimethyl-3-brom-5-formylpyrrol.

Mit der 2,4-Dimethyl-3-brompyrrol-5-carbonsäure wurde die Gattermannsche Aldehydsynthese ausgeführt. Man schlämmt die gut getrocknete reine Substanz mit absolutem Äther auf und leitet einen sehr langsamen Strom von gasförmigem Chlorwasserstoff ein. Nach einstündigem Einleiten beginnt Kohlendioxydentwicklung. Nach mehreren Stunden beginnt das Iminchlorhydrat sich krystallisiert abzuscheiden. Man läßt über Nacht stehen, filtriert ab, wäscht mit Äther und löst in Eiswasser, filtriert und erwärmt am Wasserbad. Auf Zugabe von wenigen Tropfen Ammoniak beginnt die krystallisierte Ausscheidung des neuen Aldehyds. Aus Wasser umkrystallisiert farblose Prismen, oft x-förmig verwachsen, Schmelzp. 166—167° unter nachfolgender Zersetzung. Ausbeute aus 5 g Carbonsäure 1 g Aldehyd.

[1]) Das Defizit von 1 Proc. im Bromgehalt ist unbefriedigend, der Körper verbrennt jedoch sehr schwer und an der Zusammensetzung kann wohl auch trotz der schlecht stimmenden Analyse kein Zweifel sein. Diese und alle Mikrohalogen-Bestimmungen hat Herr Dr. H. Meyer ausgeführt und danken wir ihm auch an dieser Stelle verbindlichst.

Digitized by Google

3,330 mg Subst.: 5,070 mg CO_2, 1,350 mg H_2O. — 5,554 mg Subst.: 0,344 ccm N (17°, 718 mm).

C_7H_8ONBr Ber. C 41,59 H 3,99 N 6,93
Gef. „ 41,58 „ 4,52 „ 6,88.

Der Aldehyd wurde durch Überführen ins Phenylhydrazon und Semicarbazon charakterisiert.

Phenylhydrazon. — Mit Phenylhydrazin wurde in absolut alkoholischer Lösung das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser bei 99—100° sich zersetzende, in Rosetten krystallisierende Phenylhydrazon dargestellt.

5,508 mg Substanz: 0,698 ccm N (15°, 718 mm).

$C_{13}H_{14}N_3Br$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,22.

Semicarbazon. — Mit Semicarbazid wurden derbe Prismen, Schmelzpunkt 223—224° u. Z., erhalten.

3,989 mg Subst.: 0,756 ccm N (15°, 718 mm).

$C_8H_{11}ON_4Br$ Ber. N 21,62 Gef. N 21,73.

Bis-(2,4-dimethyl-3-brompyrrol-5)-methen.

Die alkoholische Lösung des Aldehyds wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure erwärmt; unter intensiver Rotbraunfärbung tritt die Methenbildung ein. Nach dem Abkühlen krystallisiert das Methenhydrochlorid in prachtvoll blau schillernden Krystallen aus. Durch Überführung in die freie Base wurde die von H. Fischer[1]) beschriebene Methenbase vom Zersetzungsp. 187° erhalten.

Alle Versuche, aus 2-Brommethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol durch Verkochen mit Wasser direkt den entsprechenden Alkohol zu erhalten, schlugen fehl. Wohl wurden schön krystallisierte Körper erhalten; ihre Konstitutionsaufklärung haben wir vorläufig zurückgestellt, da die Herstellung von Alkoholderivaten durch Umsetzung mit fettsauren Salzen ohne weitere Schwierigkeiten gelang.

1. *2-Methylacetat-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.* Man löst 2-Brom-methyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol in Eisessig und versetzt mit einem großen Überschuß Kaliumacetat. Nach kurzem Kochen scheidet sich Bromkalium ab. Mit Wasser wird noch heiß versetzt bis zur beginnenden Trübung und man läßt langsam — um ölige Ausscheidung zu vermeiden — erkalten. Umkrystallisierbar aus Alkohol bzw. Eisessig-Wasser. Schmelzp. 107—109°. Ausbeute quantitativ. Ehrlichsche Reak-

[1]) A. a. O. S. 415.

Digitized by Google

tion negativ; mit Alkali tritt Verschmierung ein. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

0,1505 g Subst.: 0,2876 g CO_2, 0,0676 g H_2O. — 0,1628 g Subst.: 7,1 ccm N (17°, 723 mm). — 0,1168 g Subst.: 0,0746 g AgBr.

$C_{11}H_{14}O_4NBr$	Ber. C 43,42	H 4,64	N 4,60	Br 26,30
	Gef. „ 43,07	„ 5,00	„ 4,88	„ 27,10.

2. *2-Methyl-chloracetat-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.* Man löst 1 Mol. des Brom-Methylkörpers in absolutem Aceton und kocht nach Zugabe von 4 Mol. chloressigsaurem Kalium einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Nach dieser Zeit versetzt man mit Wasser, das Chloracetat scheidet sich dabei in Form verfilzter Nadeln ab; Schmelzpunkt 150—153°, Zersetzungsp. 172°.

0,1423 g Subst.: 5,6 ccm N (18°, 7,21 mm).

$C_{11}H_{13}O_4NBrCl$ Ber. N 4,13 Gef. N 4,38.

3. *2-Methylformiat-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.* Auf dieselbe Weise wird das Formiat dargestellt. Schmelzp. 146—148°, unter heftiger Gasentwicklung mit nachfolgender völliger Zersetzung.

0,1066 g Subst.: 4,6 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{10}H_{12}O_4NBr$ Ber. N 4,83 Gef. N 4,80.

2-Anilinomethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol. Dieser Körper wurde nach der Vorschrift von H. Fischer und Scheyer[1]) dargestellt. Bei der Darstellung größerer Mengen muß man sorgfältig vom Eisessig befreites Brommethylpyrrol in kleinen Portionen in die 8 fache Menge frisch destilliertes Anilin eintragen. Man führt die Reaktion am besten in einer geräumigen Reibschale aus und verreibt den eingetragenen Bromkörper sorgfältig mit dem Pistill. Nachdem man noch 1 Stunde hat stehen gelassen, wird mit Wasser versetzt und darauf mit einem Überschuß von Salzsäure. Trägt man den Bromkörper sehr rasch ein, so tritt große Temperaturerhöhung auf und damit eine Verschlechterung der Ausbeute. In kochendes Anilin eingetragener Bromkörper liefert die unlösliche Komponente der Wasserverkochung.[2])

Das Anilinderivat ist nur mehr sehr schwach basisch. In höchst konzentrierter Salzsäure löst es sich in geringer Menge und fällt beim Verdünnen wieder aus. Zur weiteren Verarbeitung krystallisiert man den Körper zweimal aus Alkohol

[1]) A. **439**, 185 (1924).

[2]) In der Dissertation P. Ernst, 1925, näher beschrieben.

Digitized by Google

um. Die Reinheit des Anilids ist für die Weiterverarbeitung sehr wichtig, da der Aldehyd sonst nur unrein erhalten wird.

Lanzettliche Blättchen, in der Mitte verwachsen; Schmelzpunkt 128—129°. Ausbeute an reinem Anilid etwa 50—60 Proc.

0,1020 g Subst.: 0,1991 g CO_2, 0,0497 g H_2O. — 0,1060 g Subst.: 8,0 ccm N (16°, 716,5 mm). — 0,1018 g Subst.: 0,0590 g AgBr.

$C_{15}H_{17}O_2N_2Br$	Ber. C 53,40	H 5,08	N 8,31	Br 23,77
	Gef. „ 53,25	„ 4,45	„ 8,40	„ 24,60.

Dehydrierung zur Schiffschen Base. — Man schlämmt das Anilid in wenig Aceton auf und versetzt unter Turbinieren und Kühlung langsam mit 1 Mol. ($^1/_3$ Mol. Überschuß) Kaliumpermanganat in Form einer gesättigten Lösung in 3 Teilen Aceton und 1 Teil Wasser. Die Reaktion verläuft unter geringer Wärmeabgabe und ist, selbst bei großen Ansätzen, in kurzer Zeit beendet. Man filtriert an der Saugpumpe von dem sehr fein verteilten Braunstein ab. Im Braunstein bleibt viel Substanz, die man am Soxleth mit Äther oder Aceton gewinnt. Das Aceton wird abgedampft und die zurückbleibende Substanz wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Die Base ist etwas schwerer löslich wie das Anilid. Zugespitzte Prismen. Schmelzpunkt 127—128°. Misch-Schmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial 119°. Ausbeute etwa 70 Proc.

0,1002 g Subst.: 0,1974 g CO_2, 0,0439 g H_2O.

$C_{15}H_{15}O_2N_2Br$	Ber. C 53,72	H 4,51
	Gef. „ 53,75	„ 4,90.

Die Substanz unterscheidet sich nur im C- und H-Gehalt merklich vom Ausgangsmaterial, weshalb nur eine Kohlenwasserstoffbestimmung ausgeführt wurde.

Hydrierung. 0,0995 g Schiffsche Base werden mit 10 mg Platinmohr in der Schüttelente in alkoholicher Lösung in der üblichen Weise hydriert. Die Hydrierung geht rasch vor sich. Nach 2 Stunden ist Konstanz erreicht. Verbraucht werden 7,0 ccm (0°, 760 mm). Ber. 6,65 ccm (0°, 760 mm).

Aus der Lösung wurde das Anilid vom Schmelzp. 129° isoliert, das mit der Schiffschen Base, nicht aber mit dem Anilid Schmelzpunktsdepression gibt.

Anlagerung von HCl. Man löst die Schiffsche Base heiß in möglichst wenig Alkohol, kühlt sorgfältig ab, um eine Ausscheidung der Base zu vermeiden und versetzt mit wenigen

Digitized by Google

Tropfen konzentrierter Salzsäure. Unter Erwärmung und Rotfärbung scheiden sich prismatische Krystalle ab, umkrystallisierbar aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure. Zersetzungspunkt 216°. Durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Natriumacetat kommt man nicht zur Schiffschen Base zurück. Verkochen mit Wasser liefert den bei 134° schmelzenden Aldehyd.

3,580 mg Subst.: 6,210 mg CO_2, 1,610 mg H_2O. — 3,260 mg Subst.: 0,241 ccm N (18°, 716 mm). — 6,106 mg Subst.: 5,38 mg AgBr + AgCl. — 7,234 mg Subst.: 6,31 mg AgBr + AgCl.

$C_{15}H_{16}O_2N_2BrCl$	Ber. C 48,45	H 4,34	N 7,54	(Br + Cl)	31,06
	Gef. „ 47,90	„ 5,04	„ 8,17	(Br + Cl)	29,35, 29,65.[1])

2-Carbäthoxy-3-methyl-4-brom-5-formylpyrrol. II.

Man trägt die Schiffsche Base zur Spaltung in kochendes Wasser ein unter Zugabe der berechneten Menge Salzsäure. Der Körper schmilzt zunächst in der Flüssigkeit und wird nach kurzer Zeit, ohne sich zu lösen, wieder fest. Die Reaktion ist beendet. Man kühlt ab, aus der Lösung scheidet sich eine geringe Menge Aldehyd krystallisiert ab. Man filtriert und krystallisiert aus Alkohol Wasser um. Schmelzp. 134—136°. Farblose Blättchen. Im Filtrat des Rohprodukts wurde das Anilin nach Alkalischmachen und Übertreiben mit Wasserdampf durch Chlorkalkreaktion nachgewiesen.

Der Aldehyd ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwerer in Chloroform, unlöslich in kaltem und schwer löslich in heißem Wasser. Mit gelber Farbe ist er in der Hitze in wäßrigem Alkali löslich. Ehrlichsche Reaktion in der Wärme und Kälte negativ.

0,1004 g Subst.: 0,1528 g CO_2, 0,0370 g H_2O. — 0,1026 g Subst.: 5,2 ccm N (18°, 716 mm). — 0,1086 g Subst.: 0,0800 g AgBr.

$C_9H_{10}O_2NBr$	Ber. C 41,63	H 3,87	N 5,40	Br 30,74
	Gef. „ 41,52	„ 4,12	„ 5,60	„ 31,35.

Die Ausbeute an Aldehyd beträgt etwa 70 Proc.

---

[1]) Die Abweichung der Analysenzahlen erklärt sich durch die Tatsache, daß das Salzsäure-Anlagerungsprodukt der Schiffschen Base nicht unzersetzt umkrystallisierbar ist. In Anbetracht dieser Zersetzlichkeit stimmen die Analysen befriedigend.

Digitized by Google

Derivate des Aldehyds.

Phenylhydrazon. — Man kocht die absolut alkoholische Lösung des Aldehyds unter Zusatz von Phenylhydrazin einige Stunden unter Rückfluß am Wasserbad. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sich das Kondensationsprodukt völlig rein ab. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 144°. Stark glitzernde, gelbbraune Nadeln.

0,1454 g Subst.: 16,1 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_3Br$ Ber. N 12,04 Gef. N 12,28.

Oxim. — Das Oxim wird mit freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung gewonnen; es fällt beim Verdünnen mit Wasser sofort analysenrein aus. Aus Alkohol umkrystallisiert spitzige Nadeln, Schmelzp. 155—156°.

0,1343 g Subst.: 12,3 ccm N (16°, 717 mm).

$C_9H_{11}O_2N_2Br$ Ber. N 10,22 Gef. N 10,20.

Semicarbazon. — Das Semicarbazon wird in der üblichen Weise gewonnen. Zersetzungsp. 260° im Preglschen Regenerierungsblock. Sechsseitige, nicht hexagonale Blättchen.

0,1159 g Subst.: 18,3 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_4Br$ Ber. N 17,67 Gef. N 17,59.

2-Formyl-3-brom-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol.

Die Carbonsäure wird durch Verseifung mit wäßrigem Alkali gewonnen. Keinen charakteristischen Zersetzungspunkt, Ehrlichsche Aldehydreaktion in der Hitze positiv. Bei lange anhaltendem Kochen mit konzentrierter Salzsäure tritt Violett-Rotfärbung ein, der Farbstoff konnte nicht gefaßt werden.

0,1676 g Subst.: 9,2 ccm N (17°, 709 mm).

$C_7H_6O_2BrN$ Ber. N 6,04 Gef. N 6,02.

2-Anilinomethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol. — Die Darstellung dieses Körpers wurde von H. Fischer und Scheyer bereits beschrieben. Analysen sind ebenfalls dort zu finden. Bei der Darstellung größerer Mengen muß man sorgfältig in kleinen Portionen das 2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol in eine überschüssige Menge Anilin eintragen. Bei zu raschem Eintragen tritt sehr starke Erwärmung ein und die Reaktion verläuft in anderer Richtung. Schmelzpunkt des Anilids 124—125°.

Oxydation zur Schiffschen Base. — Man schlämmt das Anilid in wenig Aceton auf und versetzt unter Turbinieren mit einer gesättigten Lösung von $^2/_3$ Mol. Kaliumpermanganat in 3 Teilen Aceton und 1 Teil Wasser. Die Reaktion verläuft unter geringer Wärmeentwicklung und ist rasch beendet. Nach der Filtration von fein verteiltem Braunstein gewinnt man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die Schiffsche Base, die

Digitized by Google

als gelbes, schwer erstarrendes Öl zurückbleibt. Zur Analyse krystallisiert man aus wenig Alkohol wiederholt um. Schmelzpunkt 82°, Misch-Schmelzpunkt mit dem Anilid 76° (unscharf). Leicht gelb gefärbte Prismen, deren Enden durch aufgesetzte Pyramiden zugespitzt sind. Die Schiffsche Base ist schwerer löslich als das Anilid.

0,1103 g Subst.: 0,2552 g CO_2, 0,0634 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_4N_2$	Ber. C 65,80	H 6,14	N 8,34
	Gef. „ 65,60	„ 6,43	„ —

Hydrierung der Schiffschen Base. — 0,1643 g Substanz werden in der Schüttelente in wenig reinem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 16 mg Platinmohr mit Wasserstoff geschüttelt. Das Volumen nimmt sehr rasch ab und ist nach $^3/_4$ Stunden konstant.

Abnahme: Ber. 10,0 ccm (0°, 760 mm)
Gef. 10,8 ccm (0°, 760 mm).

Nach dem Abfiltrieren vom Platin wird das Anilid vom Schmelzpunkt 124—125°, das durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wird, gewonnen.

Darstellung des Aldehyds (IV). Zur Gewinnung des 2-Formyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrols ist die Isolierung der Schiffschen Base nicht notwendig. Man versetzt das acetonische Filtrat vom Braunstein mit wenig konzentrierter Salzsäure. Es tritt unter Dunkelfärbung Erwärmung ein. Nach 2 bis 3 Minuten beginnt der Aldehyd in Form gelblicher Nadeln sich auszuscheiden. Nach kurzem Stehen in Eis ist die Ausscheidung beendet und man filtriert ab, krystallisiert aus Wasser bzw. wenn es sich um die Reinigung größerer Mengen handelt, aus Alkohol-Wasser um. Im Filtrat stecken noch unbeträchtliche Mengen, ebenso ist im Braunstein noch wenig Schiffsche Base enthalten. Man holt die Substanz mit Aceton am Soxleth heraus, gibt sie zum Aldehydfiltrat, vertreibt das Lösungsmittel und kocht die zurückbleibenden Schmieren mit viel Wasser aus.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwerer in Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in kaltem Wasser. Ein Liter siedendes Wasser löst 0,65 g Aldehyd, der beim Erkalten in langen Nadeln auskrystallisiert. Schmelzp. 124°. Mischschmelzpunkt mit dem Anilid 98°.

0,1033 g Subst: 0,2145 g CO_2, 0,0582 g H_2O. — 0,1081 g Subst.: 5,6 ccm N (15°, 715 mm).

Digitized by Google

$C_{12}H_{15}O_5N$	Ber. C 56,90	H 5,92	N 5,53
	Gef. „ 56,65	„ 6,30	„ 5,79.

Im Filtrat des Aldehyds wurde das Anilin in derselben Weise wie beim Aldehyd I nachgewiesen.

Der Aldehyd reduziert Fehlingsche Lösung nicht, dagegen ammoniakalische Silberoxydlösung.

Titration des Dicarbäthoxyaldehyds bzw. des Dicarbäthoxynitrils mit $^n/_{50}$-NaOH.

0,0501 g Dicarbäthoxyaldehyd verbrauchen zur Neutralisation gegen Phenolphtalein 2,43 ccm NaOH. Ber. 9,70 ccm.

0,0635 g Dicarbäthoxynitril verbrauchen zur Neutralisation gegen Phenolphtalein 11,51 ccm NaOH. Ber. 12,69 ccm.

Daraus Äquivalent: Ber. 250 Gef. 347.

2-Formyl-3-carbäthoxy-4-methyl-5-pyrrolcarbonsäure.

Zu einer Lösung von 1 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol fügt man eine Spur Wasser und gibt 1 g des Dicarbäthoxyaldehyds zu. Unter starkem Erwärmen erfolgt zunächst Lösung und nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze. Man verdünnt mit sehr viel Wasser und säuert mit Essigsäure an. Nach einigen Stunden ist die Ausscheidung der Carbonsäure beendet. Aus Wasser umkrystallisiert seideglänzende farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 195°. In 1 Liter Wasser löst sich bei Siedehitze 6,5 g Substanz. Ehrlichsche Reaktion schwach positiv.

0,1006 g Subst.: 0,1973 g CO_2, 0,0459 g H_2O. — 0,1053 g Subst.: 6,2 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{10}H_{10}NO_5$	Ber. C 53,55	H 4,59	N 6,25
	Gef. „ 53,48	„ 5,10	„ 6,50.

Die Substanz spaltet im Hochvakuum bei 180° geringe Mengen CO_2 ab. Das erhaltene Sublimat besteht zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial. In geringer Menge ist ein in Alkali unlöslicher Körper beigemischt, der aus Wasser umkrystallisiert, Nadeln vom Schmelzp. 118—120° gibt. Es gelang jedoch nicht, Analysensubstanz zu erhalten.

2-Formyl-4-methylpyrrol-3,5-dicarbonsäure.

Erhalten durch Verseifung mit überschüssigem Alkali. Nicht krystallisiert erhalten, zersetzt sich bis 250° nicht.

Digitized by Google

0,1739 g Subst.: 11,3 ccm N (17,5°, 715 mm).

$C_9H_7O_5N$ Ber. N 7,11 Gef. N 7,28.

Destillation des Dicarbäthoxyaldehyds mit Natronkalk.

Der Aldehyd wird mit 10 Teilen Natronkalk vermischt und in einem Verbrennungsrohr der Destillation unterworfen. Bei niederer Temperatur bereits destilliert ein Öl ab, es wird der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der ätherische Auszug des Destillats wird mit Glaubersalz getrocknet, der Äther abdestilliert. Die Hauptmenge des zurückbleibenden Öls siedet bei 148° unter gewöhnlichem Druck. Da ein Pikrat nicht erhalten werden konnte, wurde mit Äthylmagnesiumbromid die Grignardverbindung hergestellt, die mit Chlorkohlensäureester umgesetzt, in sehr schlechter Ausbeute einen bei 56° schmelzenden farblosen Körper lieferte.

Dem Siedepunkt zufolge liegt β-Methylpyrrol vor. Bei der Grignardierung dieses Pyrrols wurde von Herrn Wiedemann ein bei 56° schmelzender Körper von noch unbekannter Konstitution erhalten.

2-Anilinomethyl-3-carbäthoxy-4-methyl-5-pyrrolcarbonsäure.

Durch Verseifung mit der theoretischen Menge Natriumhydroxyd erhalten. Nadeln aus Alkohol—Wasser vom Zersetzungspunkt 186°. Löslich in Alkali und verdünnter Mineralsäure unlöslich in Essigsäure.

0,2524 g Subst.: 21,7 ccm N (17,5°, 715 mm).

$C_{15}H_{16}O_4N_2$ Ber. N 9,27 Gef. N 9,50.

Die trockne Destillation dieses Körpers liefert ein nicht krystallisierendes Öl, das deutlich positive Anilinreaktion und Ehrlichsche Aldehydreaktion gibt.

2-Anilinomethyl-3-brom-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol.

Durch Verseifung aus dem entsprechenden Carbäthoxyanilid erhalten. Zersetzungsp. 197°. Löslich in Alkali und Säure. Spaltet ebenfalls beim Erhitzen Anilin ab.

Tripyrrylmethan aus 2-Formyl-3-5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol und 2-Formyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol und einigen methinfreien Pyrrolen.

[Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)]-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrryl-2-methan.

1 Mol. Aldehyd wird mit 2 Mol. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol im Reagenzglas vorsichtig über freier Flamme zusammengeschmolzen. Unter Aufschäumen entweicht das entstandene

Digitized by Google

Wasser. Die erkaltete Schmelze erstarrt beim Anreiben mit Alkohol krystallinisch und wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol–Wasser völlig rein erhalten. Schmelzp. 179°. Prismen aus Alkohol–Wasser.

3,620 mg Subst.: 8,390 mg CO_2, 2,335 mg H_2O. — 5,228 mg Subst.: 0,364 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{30}H_{38}O_8N_2$	Ber. C 63,24	H 6,90	N 7,78
	Gef. „ 63,21	„ 7,21	„ 7,75.

[*Bis-(2,4dimethyl-3-acetyl)*]-*3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrryl-2-methan.*

Analog dargestellt. Prismen. Schmelzp. 254—255°.

5,002 mg Subst.: 0.379 ccm N (20°, 721 mm). — 4,0 mg Subst., gelöst in 39,4 mg Campher: Depression 7,5°.

$C_{26}H_{36}O_6N_2$	Ber. N 8,09	Mg 519
	Gef. „ 8,38	„ 508.

[*Bis-(2-4-dimethyl-5-carbäthoxy)*]-*3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrryl-2-methan.*

Analog dargestellt. Prismen. Schmelzp. 199—200°.

5,334 mg Subst.: 0,362 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{30}H_{38}O_8N_2$	Ber. N 7,38	Gef. N 7,75.

[*Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)*]-*3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl-2-methan.*

Analog erhält man beim Verschmelzen des 2-Formyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol das entsprechende Methan. Prismen aus Alkohol-Wasser. Schmelzp. 227—228°.

6,918 mg Subst: 0,458 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{27}H_{34}O_6N_2Br$	Ber. N 7,29	Gef. N 7,36.

Diese Tripyrrylmethane sind in allen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich und nehmen leicht Krystallalkohol auf. Zur Vermeidung dessen wurde daher unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Die Lösung in Eisessig reagiert mit Kaliumdichromat unter intensiver Rotfärbung — jedoch ohne Absorptionsspektrum. Eine Isolierung des Farbstoffes gelang nicht. Die Reaktion mit Ehrlichs Reagens ist in der Wärme positiv, trotzdem gelang eine Hydrolyse, auch

Digitized by Google

unter Zusatz von Ameisensäure nicht. Dies Verhalten erklärt sich durch die außerordentliche Beständigkeit dieser Tripyrrylmethane ohne weiteres, denn sie sind sogar gegen konz. Salzsäure beständig.

2-Oxymethyl-3-5-Dicarbäthoxy-4-methylpyrrol.

1,3 g 2-Formyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol werden mit 10 ccm Alkohol aufgeschlemmt, 0,13 g Platinmohr zugegeben und in der üblichen Weise hydriert. Nach 6—8 Stunden ist die Substanz völlig in Lösung gegangen und unter Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff die Hydrierung beendet. Nach dem Abfiltrieren des Platins versetzt man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und läßt ein paar Stunden stehen. Es scheiden sich farnartig verwachsene Krystalle vom Schmelzp. 116° aus, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden können. Der Schmelzpunkt geht dabei nicht weiter in die Höhe. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial 106°. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Alkali tritt unter Gelbfärbung Verschmierung ein. Gegen Säuren ist der Körper ziemlich beständig.

3,895 mg Subst.: 2,410 mg H_2O, 8,070 mg CO_2. — 4,371 mg Subst: 0,223 ccm N (17°, 725 mm). — 3,700 mg Subst. in 43 mg Campher. Schmelzpunkts-Depression 13°.

$C_{12}H_{17}O_5N$	Ber. C 56,44	H 6,72	N 5,49	Mol.-Gew.	255
	Gef. „ 56,50	„ 6,92	„ 5,73	„	263.

Acetylierung. Das Oxymethylpyrrol liefert mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat das Acetat. Nadeln, Schmelzpunkt 113°. Durch Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Bromprodukt und Natriumacetat in Eisessig gewonnenen Produkt identifiziert. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial 97°.

Oxydation. Mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig gelöst erhält man in guter Ausbeute den Dicarbäthoxyaldehyd. Schmelzp. 124°.

Halogenierung. Beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoffgas in die Lösung des Oxymethylpyrrols in Eisessig fällt das 2-Methylbrom-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol, Schmelzp. 156°, gut krystallisiert aus. Durch Mischschmelzpunkt mit dem auf anderem Wege erhaltenen Bromkörper identifiziert.

Kondensationsreaktionen. Beim Erhitzen des Oxymethylpyrrols auf 140—150° entweicht langsam Formaldehyd. Beim Erkalten wird die Schmelze mit wenig Alkohol angerieben, krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, Schmelzp. 134°.

Digitized by Google

Mischschmelzpunkt mit dem Bis-(3,5-Dicarbäthoxy-4-methylpyrrol-2-)methan keine Depression. Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. des Oxymethylpyrrol mit 1 Mol. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol wurden nach Umkrystallisieren aus Alkohol Prismen vom Schmelzp. 156° erhalten. Keine Depression mit dem auf anderem Weg erhaltenen asymmetrischen Methan. Analog wurde aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol das bei 160° schmelzende gemischte Methan und mit 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol das bei 156—157° schmelzende Methan erhalten. Die Mischschmelzpunkte mit den auf anderem Wege dargestellten Produkten ergaben keine Depression.

Bromierung des 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxypyrrol.

0,8 g Pyrrol werden in 2 ccm Eisessig gelöst und bei 35 bis 40° tropfenweise mit 1 g Brom, verdünnt mit 1 ccm Eisessig, versetzt. Man muß zur Erzielung einer guten Ausbeute dafür sorgen, daß die Temperatur der unter großer Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktion nicht über 50—55° steigt. Nach etwa 1 Stunde beginnt die Ausscheidung des Bromproduktes, die durch Reiben mit dem Glasstab gefördert wird. Nach 3 Stunden vermehrt sich die Abscheidung nicht mehr, man filtriert ab, wäscht mit wenig Eisessig und Petroläther nach und trocknet auf Ton. Rötliche Krystallmasse, Schmelzp. 128—132°. Zur Weiterverarbeitung ist das Produkt rein genug. Ausbeute 75 Proc., wenn die Bromierung in den angegebenen Mengenverhältnissen portionsweise vorgenommen wird.

In der Mutterlauge des Bromproduktes ist ein roter Farbstoff enthalten, der durch Eindampfen des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird. Der Rückstand wird mit wenig Eisessig aufgenommen und filtriert. Am Filter bleibt ein sehr gut krystallisierter roter Farbstoff mit grünem Oberflächenglanz zurück. Äußerst leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Halogenhaltig, Schmelzp. 144—146° unter Zersetzung. Da nur Aufdunstungskrystalle erhalten werden konnten, wurde die freie Base dargestellt. Die Chloroformlösung wird mit wenig wäßrigem Na-Acetat durchgeschüttelt, gewaschen, filtriert und bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten lassen. Der schmierige Rückstand krystallisiert beim Reiben mit dem Glasstab. Die Base ist halogenfrei und ebenfalls sehr leicht

Digitized by Google

löslich. Aus Aceton ließ sich umkrystallisieren. Blättchen; Schmelzp. 132—134° unter Zersetzung.

3,551 mg Subst.: 8,594 mg CO_2, 2,440 g H_2O. — 6,052 mg Subst.: 0,405 ccm N (17°, 725 mm). — Äthoxylbestimmung: 6,682 mg Subst.: 7,570 mg AgJ.

$C_{21}H_{28}O_4N_2$	Ber. C 67,71	H 7,58	N 7,52	(OC_2H_5)	24,20
	Gef. „ 66,00[1])	„ 7,68	„ 7,62	„	21,90.

2-Anilinomethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

Man trägt das sehr fein pulverisierte 2-Methylbrompyrrol in die 10- bis 15fache Menge Anilin ein und erwärmt am Wasserbad, bis völlige Lösung erfolgt ist (etwa 10—15 Minuten), läßt nach dem Abkühlen 1 Stunde stehen und gießt unter guter Kühlung in verdünnte Salzsäure. Das zunächst ölig ausfallende Anilid erstarrt krystallinisch. Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit viel Wasser und, nach kurzem Durchsaugen von Luft zur Trocknung, mit Petroläther. Man erhält dadurch ein ziemlich farbloses Rohprodukt, das man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt. Makroskopische Nadeln, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform. Löslich in konz. Salzsäure. Um analysenreine Substanz zu erhalten, muß man das durch Umkrystallisieren gereinigte Produkt in ätherischer Lösung mit Na-Acetatlösung durchschütteln, um beigemengtes Hydrochlorid zu zerlegen. Ausbeute 40—50 Proc. Schmelzp. 144—145°.

3,536 mg Subst.: 9,210 mg CO_2, 2,522 mg H_2O. — 4,180 mg Subst.: 0,377 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{17}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 71,28	H 7,75	N 9,79
	Gef. „ 71,04	„ 7,98	„ 10,06.

Dehydrierung zur Schiffschen Base.

Das Anilid wird in wenig Aceton gelöst, einige Tropfen $^n/_{10}$-NaOH zur Zerlegung vorhandenen Hydrochlorids zugegeben und mit etwas weniger als 1 Mol. Kaliumpermanganat gelöst in Aceton portionsweise unter Kühlung mit Wasser versetzt. Nach $1^1/_2$ stündigem Stehen wird vom Braunstein abfiltriert, der Braunstein mit Äther extrahiert und die vereinigten Filtrate bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Ölig zurückbleibende Base krystallisiert beim Reiben. Aus Alkohol umkrystallisiert leicht gelbe lanzettische Blättchen, Schmelzp. 133°. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial 100° nach vorherigem Erweichen bei 90°. Ausbeute 80 Proc.

4,117 mg Subst.: 0,374 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$	Ber. N 9,86	Gef. 10,10.

Anlagerung von HCl an die Schiffsche Base.

Die konz. alkoholische Lösung der Schiffschen Base wird unter Kühlung tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt bzw. gasförmige Salz-

[1]) Dieses Defizit im Kohlenstoff muß noch geklärt werden.

Digitized by Google

säure eingeleitet. Unter geringer Rotfärbung und Erwärmung beginnt die Ausscheidung von stäbchenförmigen Krystallen vom Zersetzungsp. 196°. Man kann die leicht gelbe Substanz aus Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure umkrystallisieren. Mischschmelzpunkt mit Base 120°.

Es liegt kein Hydrochlorid vor, denn durch Behandeln der ätherischen Lösung mit wäßrigem Natriumacetat wird nicht die Schiffsche Base zurückgebildet, sondern es entsteht ein neuer in Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzp. 119—120°, der mit Schiffscher Base und mit Anilid Schmelzpunktsdepressionen gibt. Infolge Substanzmangels konnte dieses Umsetzungsprodukt nicht näher untersucht werden. Wahrscheinlich liegt das Carbinol vor, denn Verkochen mit Wasser liefert Anilin und Aldehyd.

5,959, 5,636 mg Subst.: 2,96, 2,82 mg AgCl. — 4,175 mg Subst.: 0,339 ccm N (15°, 712 mm).

$C_{17}H_{21}O_2N_2Cl$	Ber. Cl 10,06	N 8,73
	Gef. „ 12,29, 12,38	„ 8,80.

2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

Das oben beschriebene HCl-Anlagerungsprodukt wird mit sehr viel Wasser verkocht und filtriert. Im Filtrat krystallisiert der Aldehyd, Schmelzp. 90°, völlig rein aus. Prismen. Das am Filter zurückgebliebene Öl liefert beim weiteren Auskochen mit Wasser nochmals Aldehyd. Das in der Mutterlauge enthaltene salzsaure Anilin wird durch völliges Eindampfen und Wasserdampfdestillation des alkalisch gemachten Rückstandes gewonnen und durch Chlorkalkreaktion identifiziert. Aldehydausbeute 90 Proc.

Der Aldehyd ist sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in heißem Wasser. 500 g Wasser lösen etwa 0,2 g. Ein Phenylhydrazon konnte nicht erhalten werden, dagegen ein sehr gut krystallisierendes Oxim.

Der Aldehyd wurde ferner in sehr schlechter Ausbeute durch direkte Oxydation des Methylbromproduktes mit Chromsäure in Eisessig erhalten. Auch die Anwendung der Etard-schen Reaktion auf das Carbäthoxykryptopyrrol lieferte nur in schlechter Ausbeute den Aldehyd.

3,760 mg Subst.: 8,650 mg CO_2, 2,520 mg H_2O. — 4,235 mg Subst.: 0,249 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N$	Ber. C 63,12	H 7,23	N 6,69
	Gef. „ 62,72	„ 7,50	„ 6,60.

Oxim. Das Oxim wurde auf die übliche Weise erhalten, Nadeln vom Schmelzp. 150° aus Alkohol-Wasser.

Digitized by Google

5,606 mg Subst.: 0,637 ccm N (15°, 712 mm).

$C_{11}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 12,84 Gef. N 12,62.

Reaktion des 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol und konz. Salzsäure.

1 Mol. Aldehyd in Alkohol gelöst liefert beim Erwärmen mit 2 Mol. Pyrrol unter Zufügung von wenigen Tropfen konz. HCl das Chlorhydrat des Methens aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Die Mutterlauge reagiert mit Diazobenzolsulfosäure, doch gelang infolge geringer Substanzmenge die Isolierung des entstandenen 3-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrols nicht.

Mit 1 Mol. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol wird unter Braunrotfärbung anscheinend das gemischte Methen erhalten. Substanzmangel hinderte uns an der genauen Verfolgung der Reaktion.

Über Wanderungen von Methyl bei der Friesschen Verschiebung;

von *K. v. Auwers*, *H. Bundesmann* und *F. Wieners*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 13. Februar 1926.)

Erhitzt man Phenolester mit Aluminiumchlorid, so entstehen, wie zuerst Fries und Finck[1]) gezeigt haben, je nach der Struktur des Phenols ortho- oder para-Oxyketone oder beide — in wechselndem Mengenverhältnis — nebeneinander. Das Verfahren ist im Laufe der Jahre häufig und meist mit gutem Erfolg benutzt worden; über einen abnormen Verlauf der Reaktion ist unseres Wissens bis jetzt nichts bekannt geworden. Als wir die Methode auf die Essigsäureester einer Reihe zwei- und dreifach methylierter Phenole anwandten, beobachteten wir jedoch Erscheinungen, die in bestimmten Fällen auf molekulare Umlagerungen hindeuteten, und dies gab den

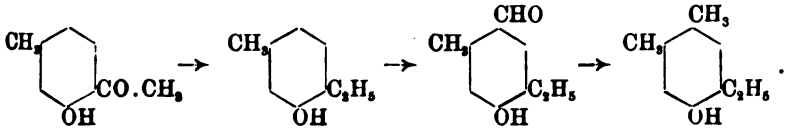
[1]) B. 41, 4278 (1908).

Digitized by Google

Anlaß zu einer genaueren Untersuchung der Verhältnisse. Auf die ersten Unregelmäßigkeiten stießen wir bei den Acetaten des *Pseudocumenols* und des *p-Xylenols*; wir wollen jedoch auf eine Darstellung der allmählichen Entwicklung unserer Untersuchung verzichten und nur kurz über den Tatbestand bei den einzelnen Phenolen berichten.

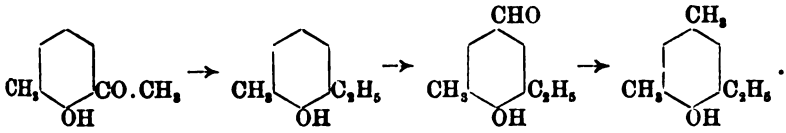
Über die Ester des *einfachsten Phenols* und der 3 *Kresole* ist nichts zu bemerken; bei ihnen verläuft nach den bisherigen Beobachtungen die Friessche Umlagerung stets normal.

Dasselbe gilt für das Acetat des *as. o-Xylenols*. Dieser Körper wird durch Aluminiumchlorid in ein mit Wasserdämpfen flüchtiges *Oxyketon* vom Schmelzp. 71° verwandelt, das sich zu einem bei 51—52° schmelzenden *Dimethyl-äthyl-phenol* reduzieren läßt. Zu dem gleichen Phenol kommt man durch folgende Reihe von Körpern, an deren Konstitution kein Zweifel ist:



Daraus folgt, daß das Produkt der Friesschen Umlagerung das zu erwartende *sym. o-Aceto-as. o-xylenol* ist.

Auch der Essigsäureester des *as. m-Xylenols* liefert das normale Umlagerungsprodukt, das *o-Aceto-as. m-xylenol*, das bei 53—54° schmilzt. Das Keton geht nämlich bei der Reduktion in ein isomeres *Dimethyl-äthyl-phenol* über, das auf folgendem Wege aufgebaut werden kann:



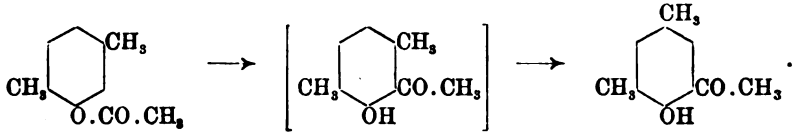
Dieses Dimethyl-äthyl-phenol ist ölig (Siedep. 227—228°); die Identität der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate wurde dadurch bewiesen, daß ihre *Phenylurethane* für sich und gemischt den gleichen Schmelzp. 113,5° besaßen.

Die Struktur des Umlagerungsproduktes wurde übrigens auch durch Überführung — nach 2 Methoden — in die *3,5-Dimethyl-2-oxy-benzoesäure* (Oxymesitylensäure) vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 179° erwiesen, von der zum Vergleich ein weiteres Präparat nach der Kolbeschen Methode dargestellt wurde.

Dasselbe, bei 53—54° schmelzende Aceto-xylenol entsteht wider Erwarten auch bei der Umlagerung des Acetats vom *p-Xylenol*, wie durch Mischschmelzpunkt und andere Proben festgestellt wurde. In diesem Fall findet also neben der Verschiebung des Acetyls eine Wanderung von Methyl statt:



Unsere Bemühungen, durch Abänderung der Versuchsbedingungen zu dem normalen — in Klammern gesetzten — Umlagerungsprodukt zu gelangen, waren bisher ohne Erfolg. Zwar trat neben dem gut und leicht krystallisierenden Aceto-m-xylenol in der Regel etwas ölige Substanz auf, in der vielleicht die gesuchte Verbindung vorlag, doch war ihre Menge regelmäßig so gering, daß eine genauere Untersuchung unterbleiben mußte. Die Versuche zur Gewinnung dieses Ketons sollen jedoch fortgesetzt werden.

Weit verwickelter verläuft die Friessche Verschiebung beim Acetat des *Pseudocumenols*. Hier erhält man regelmäßig ein Gemisch von 4 Substanzen, allerdings in sehr verschiedenem Betrage, auch wechselt das Mengenverhältnis mit den Versuchsbedingungen. Die Trennung und Reindarstellung der einzelnen Verbindungen wird im experimentellen Teil beschrieben; hier soll nur über ihre Identifizierung das Nötige gesagt werden.

Nur als unbedeutendes Nebenprodukt tritt *Durenol* (Schmelzpunkt 117°) auf, das durch Analyse, Überführung in 4-Bromdurenol und Vergleichspräparat identifiziert wurde.

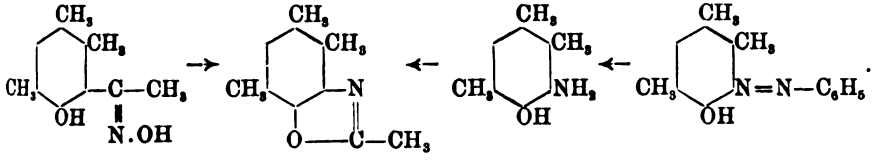
In etwas reichlicherer, aber auch nur geringer, Menge erhält man das oben erwähnte *o-Aceto-as. o-xylenol* vom Schmelzpunkt 71°.[1])

Weiter findet sich in dem Reaktionsgemisch das normale Umlagerungsprodukt, das ölige *o-Aceto-pseudocumenol*, doch ist auch seine Menge nicht sehr beträchtlich. Bewiesen wurde

[1]) Allerdings ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen (s. exper. Teil), daß die Substanz erst bei der Aufarbeitung entstand.

Digitized by Google

seine Konstitution dadurch, daß sein *Oxim* durch kochende Salzsäure in das *2,4,5,7-Tetramethyl-benzoxazol* (Schmelzp. 64°) umgewandelt wurde, eine Anhydrobase, die sich auch von dem bekannten *o-Benzolazo-pseudocumenol* aus gewinnen ließ:



Das Hauptprodukt bildet stets ein gut krystallisierter Körper vom Schmelzp. 42—43°, der sich in wäßrigen Laugen nur spurenweise löst und mit Eisenchlorid eine intensive Blaufärbung gibt. Da die Substanz gleichzeitig Ketoncharakter besitzt, war anzunehmen, daß sie trotz ihrer Unlöslichkeit in Alkali ein Oxyketon sei, da ja Indifferenz gegen wäßriges Alkali bei Phenolen und deren Derivaten ziemlich häufig vorkommt. Danach kamen für die Verbindung in erster Linie die Formeln

in Betracht, von denen die erste als die wahrscheinlichere anzusehen war, denn das *Oxim* des Ketons erlitt beim Kochen mit Salzsäure nicht die Beckmannsche Umlagerung, sondern wurde hydrolytisch gespaltet. Nach einer kürzlich aufgefundenen Gesetzmäßigkeit[1]) ist dieses Verhalten mit der zweiten Formel nicht vereinbar, entspricht dagegen der ersten.

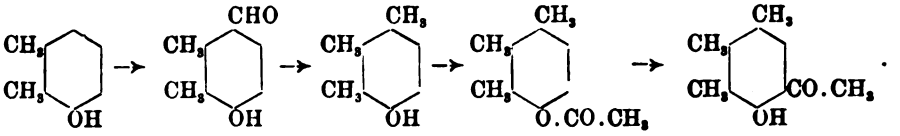
Trotzdem stellten wir zunächst die leichter zugängliche zweite Verbindung dar, zu deren Gewinnung man nur den Essigester des bekannten *sym.* Hemellithenols mit Aluminiumchlorid zu erhitzen brauchte. Wie erwartet, was das Umlagerungsprodukt gänzlich verschieden von dem Körper (43°), denn es schmolz bei 83—84° und lieferte ein Oxim und Semicarbazon von anderen Schmelzpunkten als jenes Keton. Daß der neue Körper wirklich das *o-Aceto-sym. hemellithenol* war, also bei der Verschiebung des Acetyls in diesem Fall keine sonstige Umlagerung eingetreten war, ergab sich daraus, daß die Ver-

[1]) Auwers, Lechner u. Bundesmann, B. 58, 38 (1925).

Digitized by Google

bindung durch Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung des Acetyls in das *sym. Hemellithenol* zurückverwandelt wurde. Auch wurde das Oxim des Ketons quantitativ in *o-Amino-sym. hemellithenol* umgelagert, dessen Identität mit einem durch Reduktion von *o*-Benzolazo-*sym.* hemellithenol gewonnenen Präparat in der üblichen Weise nachgewiesen wurde.

Danach blieb für den Körper vom Schmelzp. 42—43° kaum eine andere Formel übrig als die erste von den beiden oben aufgestellten. Um jedoch einen direkten Beweis für die Struktur der Verbindung zu geben, baute man sie auf folgendem Weg auf:



Die Hauptschwierigkeit bot hierbei die Beschaffung der nötigen Menge des Ausgangsmaterials, da das schwer zugängliche *vic. o-Xylenol* nicht bezogen werden konnte, sondern von uns selber dargestellt werden mußte.

Das Endglied jener Reihe war tatsächlich das erwartete Keton, das somit das *o-Aceto-vic. hemellithenol* sein mußte. Denn der letzte, noch mögliche Einwand: die Friessche Verschiebung könne vielleicht beim Acetat des *vic.* Hemellithenols nicht normal verlaufen sein, ließ sich dadurch leicht widerlegen, daß das Keton (42—43°) beim Kochen mit Phosphorsäure das bei 81° schmelzende *vic.* Hemellithenol, über das bereits an anderer Stelle berichtet worden ist[1]), zurücklieferte.

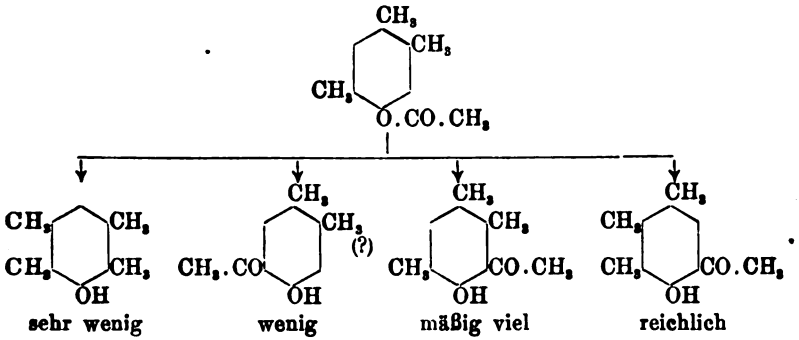
Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß der Abbau fettaromatischer Ketone durch Erhitzen von Phosphorsäure, der zuerst von Klages[2]) und seinen Mitarbeitern studiert worden ist, in vielen Fällen ein gutes Mittel zur Aufklärung der Konstitution derartiger Oxyketone ist, da molekulare Umlagerungen bei dieser Reaktion bis jetzt noch nicht beobachtet worden sind. Klages fand, daß die Verseifung der hydroxylfreien Ketone durch Phosphorsäure nur dann möglich ist, wenn sich wenigstens *ein* Alkyl in *ortho*-Stellung zum Carbonyl befindet. Bei den Oxyketonen genügt hierzu ein *ortho*-ständiges

[1]) Auwers und Wieners, B. 58, 2815 (1925).
[2]) B. 32, 1549 (1899).

Digitized by Google

Hydroxyl, jedoch verläuft die Reaktion in diesen einfachsten Fällen wenig glatt, beispielsweise betrug die Ausbeute an p-Kresol aus seinem *ortho*-Acetoderivat nur 15 Proc. d. Th. Mit der Anzahl der Methylgruppen im Molekül steigt die Ausbeute, auch wenn sich keins der Methyle neben der Ketogruppe befindet; so wurden bei der Regenerierung des *vic.* Hemellithenol 60 Proc. d. Th. gewonnen. In anderen Fällen entsprachen mitunter die Ausbeuten annähernd der Theorie; beispielsweise gewann man aus 5 g o-Aceto-*sym.* m-xylenol 3,5 g des Phenols, d. h. 95 Proc. d. Th.

Nach den oben besprochenen Versuchen verläuft also die Friessche Verschiebung beim Acetat des Pseudocumenols nach folgendem Schema:



Am auffallendsten ist das Auftreten von *Durenol*, da zu seiner Entstehung nicht nur der Eintritt eines Methyls, sondern auch eine Umgruppierung der bereits vorhandenen Methyle erforderlich ist. Doch weiß man aus den Untersuchungen von Jacobsen, Anschütz, Schroeter und anderen Forschern, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf cyclische Kohlenwasserstoffe alle möglichen Verschiebungen von Substituenten vorkommen können.

Das Verhalten des Acetats von *sym. m-Xylenol* gegen Aluminiumchlorid ist bereits aus früheren Untersuchungen[1]) bekannt. Bei der Verschiebung wandert der Essigsäurerest ausschließlich in die *ortho*-Stellung; weitere Umlagerungen finden nicht statt. Das Reaktionsprodukt ist also das *o-Aceto-sym. m-*

[1]) Auwers und E. Borsche, B. 48, 1698 (1915).

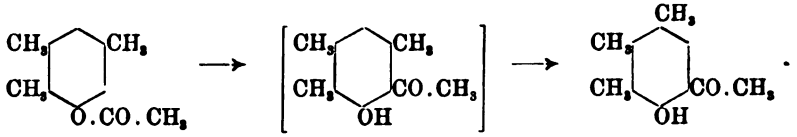
Digitized by Google

xylenol; den früheren Beweisen für die Konstitution des Körpers braucht nichts hinzugefügt zu werden.

Die Untersuchung des Essigesters von *3-Methyl-6-äthyl-phenol* führte, wie erwartet, zu dem Ergebnis, daß dieser Körper bei der Friesschen Verschiebung die gleiche Umlagerung erleidet, wie sein niedrigeres Homologe, das p-Xylenyl-acetat. Das in die *ortho*-Stellung tretende Acetyl drängt das *meta*-ständige Methyl in die *para*-Stellung; es entsteht also das *2-Aceto-4-methyl-6-äthyl-phenol*. Bewiesen wurde dies erstens dadurch, daß man den gleichen Körper aus dem Acetat des *4-Methyl-6-äthyl-phenols*, des Homologen vom *as.* m-Xylenol erhielt, denn die beiden — öligen — Präparate hatten den gleichen Siedepunkt (153° unter 30 mm) und lieferten Oxime und p-Nitrophenylhydrazone von gleichen Schmelzpunkten (238—239°, bzw. 176°). Zweitens wurde das fragliche Oxyketon durch Kochen mit Phosphorsäure zum *4-Methyl-6-äthyl-phenol* verseift.

Daß bei den beiden *Hemellithenolen* die Friessche Verschiebung normal verläuft, wurde bereits gesagt. Bei der *vic.* Verbindung hat man es mit einem glatten Prozeß zu tun; bei dem *sym.* Isomeren tritt neben dem normalen Hauptprodukt eine zweite Substanz auf, deren Natur noch nicht aufgeklärt wurde.

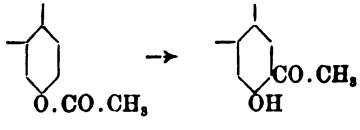
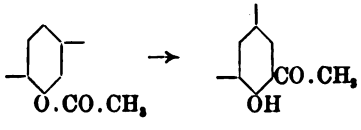
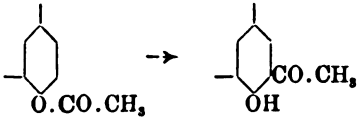
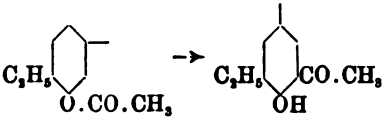
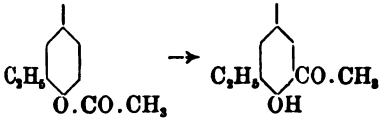
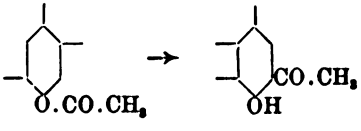
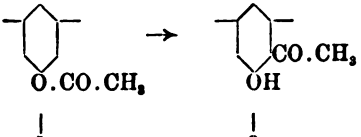
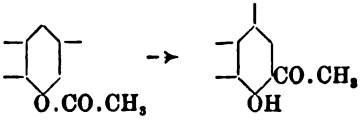
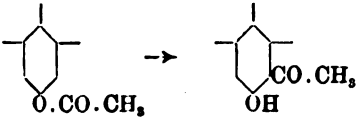
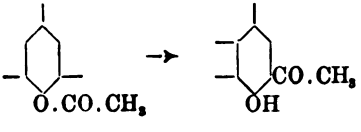
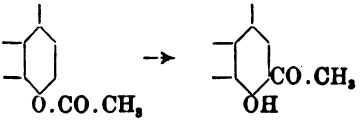
Dagegen erleidet das Acetat des *Isopseudocumenols* bei der Verschiebung des Acetyls gleichzeitig eine Umlagerung, denn das in guter Ausbeute entstehende Reaktionsprodukt ist nichts anderes wie das *o-Aceto-vic. hemellithenol* vom Schmelzp. 42—43°.



Besonders interessant war das Verhalten des *Mesityl-acetats*, denn es wurde beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid nicht einfach verseift, wie man hätte erwarten können, da beide *ortho*- und die *para*-Stellung besetzt sind, sondern es entstand als Hauptprodukt gleichfalls das *Aceto-hemellithenol* vom Schmelzpunkt 42—43°. Die Ausbeute war in Anbetracht des gewaltsamen Prozesses verhältnismäßig gut, denn aus 30 g Mesitol erhielt man 17 g reines Oxyketon, d. h. etwa 43 Proc. d. Th. Vermutlich wird sich die Ausbeute noch steigern lassen; darüber sollen weitere Versuche angestellt werden.

Digitized by Google

Um die Gesetzmäßigkeit erkennen zu lassen, die den Ergebnissen dieser Untersuchung zugrunde liegt, geben wir in der folgenden Tabelle einen Überblick über das Verhalten der verschiedenen Phenolacetate. Wo mehrere Verbindungen entstanden, ist nur das Hauptprodukt eingesetzt worden. Methylgruppen sind der Einfachheit und Deutlichkeit halber durch Striche angedeutet.

Normale Verschiebung	Verschiebung mit Methylwanderung
	
	
	
	
	
	

Die Zusammenstellung zeigt, daß von den Phenol-acetaten mit einer freien *ortho*-Stellung nur diejenigen abnorme Reaktionsprodukte liefern, bei denen die 2- und 5-, bzw. 3- und 6-Stellung durch Alkyle besetzt sind, deren Stammsubstanzen also in dieser oder jener Weise als Homologe des *p-Xylenols*

Digitized by Google

aufgefaßt werden können. Der Gedanke, daß etwa das Acetyl bei seinem Eintritt in den Kern regelmäßig ein in Nachbarschaft, d. h. 3-Stellung befindliches Methyl wegzudrängen suche, trifft nicht zu, wie die Beispiele der Ester des *sym.* m-Xylenols und des *sym.* Hemellithenols beweisen. Nur wenn gleichzeitig ein *ortho*-ständiges Alkyl vorhanden ist, wandert das zu ihm *para*-ständige Methyl. Besonders charakteristisch ist in dieser Beziehung der Gegensatz zwischen den Estern des *sym.* m-Xylenols und des Isopseudocumenols. Der Fall des Mesitol-acetats steht bis jetzt vereinzelt da, denn hier findet zunächst eine sozusagen „unmittelbare" Verdrängung eines Methyls statt das sich dann einen andern Platz sucht.

Sehr bemerkenswert ist, daß auch bei den Phenolestern der zweiten Gruppe nur dann die Friessche Verschiebung von einer Methylwanderung begleitet ist, wenn der Säurerest in die *ortho*-Stellung tritt, nicht dagegen bei der Bildung von *para*-Oxyketonen. Es macht also einen Unterschied, auf welche Seite des beweglichen Methyls sich der Säurerest begibt. Auch die Ortsveränderung des Methyls selber kann verschieden sein, je nach der Struktur des Phenols, denn in den untersuchten Beispielen tritt dreimal das Methyl an das benachbarte und je einmal an das *meta-* oder *para*-ständige Kohlenstoffatom. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, daß bei der Umlagerung des Pseudocumenol-acetats *zwei* Methyle wandern, was noch näher geprüft werden soll. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß Phenole mit Methylgruppen in *meta-* oder *vicinaler* Stellung zueinander anscheinend begünstigte Gebilde darstellen.

Daß die Stellung der Seitenketten von Einfluß auf das Mengenverhältnis ist, in dem *ortho-* und *para*-Oxyketone nebeneinander entstehen, war z. T. schon aus früheren Arbeiten bekannt. Vor allem tritt dies bei *meta*-ständigem Methyl hervor, das bekanntlich auch für Ringschlüsse verschiedener Art eine bemerkenswerte Rolle spielt. Während bei der gewöhnlichen Arbeitsweise aus dem Acetat des einfachsten Phenols durch die Friessche Verschiebung ganz überwiegend das *para*-Derivat entsteht, erhält man aus dem m-Kresyl-acetat bis über 90 Proc. an *ortho*-Oxy-keton, und beim Essigsäureester des sym. m-Xylenols mit *2 meta*-ständigen Methylen entsteht ausschließlich die *ortho*-Verbindung. Die Wirkung des Methyls in *meta*-Stel-

Digitized by Google

lung wird jedoch aufgehoben, wenn im Molekül noch ein *ortho*-ständiges Methyl vorhanden ist, denn das Acetat des p-Xylenols verhält sich ähnlich wie das einfache Phenylacetat.

Allerdings lassen sich die Ergebnisse von Versuchen mit verschiedenen Phenolestern nicht ohne weiteres miteinander vergleichen, wenn nicht gleiche Versuchsbedingungen eingehalten wurden. Erhitzt man nämlich das Gemisch von Acetat und Aluminiumchlorid ganz allmählich auf 100° und läßt die Temperatur während des ganzen Versuchs nicht über 120° steigen, so verbessert man die Ausbeute an *para*-Derivat; dagegen begünstigt rasches Erhitzen auf 130—140° die Bildung des *ortho*-Isomeren. Diese Erfahrungen stehen im Einklang mit den bekannten Beobachtungen von Eykman[1]) der aus m-Kresyl-acetat und Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur p-Aceto-, bei hoher dagegen o-Aceto-m-kresol erhielt.

Eine befriedigende Erklärung aller dieser Gesetzmäßigkeiten ist unseres Erachtens zurzeit nicht möglich, zumal man über den Mechanismus der Friesschen Verschiebung und ähnlicher Reaktionen noch nichts Sicheres weiß.

Der üblichen Auffassung, nach der es sich bei der Friesschen und der Eykmanschen Reaktion um molekulare Umlagerungen handle, sind kürzlich Skraup und Poller[2]) entgegengetreten, denn auf Grund ihrer Beobachtungen bei einer Nacharbeitung der Eykmanschen Versuche kommen sie zu der Überzeugung, daß „bei der Bildung der Aceto-kresole eine molekulare Umlagerung als Zwischenphase bestimmt ausgeschlossen" sei, diese Vorgänge vielmehr auf Verseifung und Resubstitution beruhen. Indessen wird die Beweiskraft ihrer Argumente schon dadurch beeinträchtigt, daß die von ihnen untersuchten Reaktionen allgemein sehr wenig glatt verlaufen, und es daher mißlich ist, aus den schwankenden Ausbeuten an den isomeren Aceto-m kresolen weitgehende Schlüsse ziehen zu wollen. Vor allem erscheint uns das Auftreten von freiem Kresol unter den Reaktionsprodukten nicht beweisend dafür, daß der Weg vom Kresyl-acetat zu den Aceto-kresolen über das freie Phenol führt, denn die Verseifung des Esters kann sehr wohl nur eine Nebenreaktion sein. Die Möglichkeit von molekularen Umlage-

[1]) Weekbl. 1, 453 (1904). [2]) B. 57, 2033 (1924).

Digitized by Google

rungen bei der Eykmanschen Reaktion halten wir daher bis auf weiteres keineswegs für ausgeschlossen.

Will man die Friessche Verschiebung als Verseifung und Resubstitution auffassen, so stellt die zweite Phase eine Friedel-Craftssche Reaktion dar, und man sollte daher einen ähnlichen Verlauf beider Prozesse erwarten. Nun führt aber die Friedel-Craftssche Reaktion, wenn *ortho-* und *para*-Stellungen frei sind, bekanntlich in den allermeisten Fällen ausschließlich zu *para*-Derivaten, während bei der Friesschen Verschiebung fast ebenso regelmäßig beide Arten von Ketonen in wechselndem Mengenverhältnis nebeneinander entstehen. Ob dieser Unterschied nur durch die verschiedene Temperatur, bei der die beiden Reaktionen ausgeführt zu werden pflegen, bedingt ist, wurde noch nicht systematisch untersucht. Ein Vorversuch, bei dem p-Xylenol mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid auf 120° erhitzt wurde, lieferte etwa doppelt so viel *para*-Derivat als die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Behandlung des Xylenolacetats mit Aluminiumchlorid.

Wichtiger erscheint uns folgendes: Erhitzt man Phenole mit Aluminiumchlorid ganz kurz auf annähernd 120°, so erhält man Doppelverbindungen, die sich in Acetylchlorid bei gelindem Erwärmen auflösen. Verjagt man darauf den Überschuß des Acetylchlorids, erhitzt den Rückstand wieder auf höhere Temperatur und zersetzt dann mit Eis und Salzsäure, so findet man in dem Reaktionsgemisch nur verhältnismäßig wenig an Oxyketonen; die Hauptmenge der Substanz pflegt verharzt zu sein. Gibt man dagegen nach kurzem Verreiben des Phenols mit Aluminiumchlorid zu dem sich erwärmenden Gemisch sogleich Acetylchlorid, so setzt eine lebhafte Umsetzung ein, und wenn man dann nach dem Verjagen des Acetylchlorids auf etwa 120° erhitzt, verläuft die Reaktion wie bei einer Friesschen Verschiebung, d. h. man erhält, je nach der Struktur des angewandten Phenols, ein Gemisch von *ortho-* und *para* Oxyketon oder eines von ihnen allein. Bei der eben beschriebenen Arbeitsweise bildet sich offenbar zunächst der Phenolester, der darauf die Verschiebung erleidet, während die im anderen Fall entstandene Doppelverbindung bei der weiteren Behandlung zum größten Teil verharzt; ob die in geringer Menge daneben auftretenden Oxyketone gleichfalls durch Vermittelung des Esters oder

Digitized by Google

durch direkte Substitution entstehen, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Wenn auch die wenigen Versuche, die mit p- und as. m-Xylenol angestellt wurden, noch systematisch ergänzt werden müssen, so scheint doch aus ihnen hervorzugehen, daß die Friessche Verschiebung nicht durch eine Verseifung und Resubstitution zu erklären ist. Wie man sich etwa den Verlauf der darnach anzunehmenden molekularen Umlagerung der Phenolester in Oxyketone vorstellen kann, wird in der Dissertation des einen von uns (Wieners, S. 29) dargelegt. Auch findet man dort einige weitere Einwände gegen die Skraupschen Erklärungsversuche, auf die hier der Kürze halber nicht eingegangen werden soll. Zum Schluß sei nochmals betont, daß unseres Erachtens ein sicheres Urteil über die Natur der besprochenen Prozesse noch nicht möglich ist; reaktionskinetische Studien würden vermutlich am ersten eine Entscheidung bringen können.

In *praktischer* Hinsicht ist zu bemerken, daß die besprochenen Gesetzmäßigkeiten in Verbindung mit dem Clemmensenschen Reduktionsverfahren und dem Abbau von Oxyketonen durch Phosphorsäure die Darstellung zahlreicher Phenole ermöglicht, die sonst kaum zugänglich wären. Insbesondere hat man hierdurch ein Mittel an der Hand, um in gewissen Fällen Methylgruppen in bestimmte Stellungen zum Hydroxyl zu verschieben. Wieweit dies mit homologen Alkylen und anderen Radikalen möglich ist, soll noch untersucht werden.

Die Arbeit gab auch Gelegenheit, an einer Reihe von neuen Beispielen zu prüfen, ob die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der *Struktur von Oxyketonen* und der *Umlagerungsfähigkeit ihrer Oxime*, über die vor einiger Zeit berichtet wurde[1]), allgemeine Gültigkeit besitzen. In allen Fällen wurden die Regeln bestätigt gefunden, wie aus den Angaben im experimentellen Teil ersichtlich ist. Erwähnt sei hier nur ein Fall, in dem zunächst eine Ausnahme vorzuliegen schien. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Verschiebungsprodukt des *p-Xylenyl-acetats* wurde anfangs als ein normales Produkt dieser Reaktion, d. h. als das *o-Aceto-p-xylenol* betrachtet. Darnach hätte sein Oxim durch kochende Salzsäure zum mindesten teilweise in das o-Amino-p-xylenol

[1]) B. 58, 36 (1925).

Digitized by Google

verwandelt werden sollen, da sich im Molekül jenes Ketons ein Methyl neben dem Carbonyl befindet. Das Oxim wurde jedoch restlos in Keton und Hydroxylamin gespaltet. Dieses befremdende Verhalten wurde sofort erklärlich, als erkannt wurde, daß in diesem Fall die Friessche Verschiebung abnorm verlaufen war, und an Stelle des erwarteten p-Xylenolderivates das *o-Aceto-as. m-xylenol* vorlag, in dem sich kein Methyl in Nachbarstellung zur Ketongruppe befindet.

Zu Beginn dieser Arbeit erhielt man beim Kochen verschiedener dieser Ketoxime an Stelle der erwarteten Amino-xylenole eine *Base*, deren *Mono-* und *Di-benzoylderivat* bei 161—162° bzw. 99—101° schmolzen. Die Untersuchung dieser Substanzen wurde zurückgestellt, da zunächst die Struktur der Oxyketone aufgeklärt werden sollte. Als man sich dann mit jenen Verbindungen beschäftigte, stellte sich alsbald heraus, daß sie nichts anderes als *Dibenz-hydroxamsäure* und *Tribenzoyl-hydroxylamin* waren, wie Analysen, Schmelzpunkte und Vergleichspräparate ergaben. Bei den betreffenden Versuchen war das bei der Spaltung der Oxime entstandene *Hydroxylamin* nicht durch Kochen mit Lauge zerstört worden, und als man die gesuchten Amino-xylenole in Form ihrer Benzoylderivate zu isolieren suchte, entstanden jene Abkömmlinge des Hydroxylamins.

Um die in manchen Fällen tatsächlich entstandenen *o-Amino-xylenole* zu identifizieren und in anderen Fällen sicher zu sein, daß keine derartigen Substanzen gebildet worden waren, stellte man die *Mono-* und *Di benzoylderivate* einer Reihe dieser Amino-phenole und die zugehörigen *Anhydrobasen* dar, von denen einige noch nicht beschrieben worden sind. Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

		N-Benzoat	O, N-Dibenzoat	Anhydrobase
sym. o-Amino-	as. o-xylenol	195,5—196,5°	152—153°	164—165°
„	as. m-xylenol	187—188°	154—155°	99—100°
„	sym. m-xylenol	211—212°	148—149°	133—134°
„	p-xylenol	210—211°	178—179°	75°

Die Arbeit ist z. T. mit Mitteln der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* ausgeführt worden, der wir für die gewährte Unterstützung unseren ergebensten Dank sagen.

Experimenteller Teil.[1])

Um Wiederholungen zu vermeiden, schicken wir einige allgemeine Angaben über die Darstellung der verschiedenen Verbindungsarten voraus.

[1]) Herr Bundesmann (Dissertation, Marburg 1923) stellte ausgedehnte Versuche über den Verlauf der Friesschen Verschiebung bei den Essig-

Digitized by Google

Die *Acetylester* der Phenole wurden regelmäßig mit Acetylchlorid bereitet. Man ließ zu dem in einem kurzhalsigen Kolben befindlichen Phenol durch den Rückflußkühler $1^1/_{10}$—$1^1/_4$ Molg. Acetylchlorid je nach der Heftigkeit der Reaktion langsamer oder schneller zufließen und erwärmte schließlich auf dem Wasserbad. Höher zu erhitzen, was man anfangs tat, erwies sich als überflüssig, ebenso das Durchschütteln des Rohproduktes mit eiskalter 1-proc. Natronlauge. Man verjagte das überschüssige Chlorid und destillierte den Ester einmal über. Die so erhaltenen Präparate waren stets rein und die Ausbeuten gut.

Zur Ausführung der *Friesschen Verschiebung* ließ man in der Regel den eisgekühlten Ester zur $1^1/_2$ fachen Menge feingepulverten Aluminiumchlorids, das sich in einem mit Eis gekühlten Rundkolben aus Jenaer Glas befand, so langsam zufließen, daß möglichst keine sichtbare Reaktion stattfand. War die Umsetzung zu heftig, so gab man umgekehrt das Aluminiumchlorid allmählich zu dem gekühlten Ester. Arbeitete man auf *ortho-Oxyketone* hinaus, so setzte man den mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben nach beendigter Mischung in ein auf 130—140° angeheiztes Ölbad, worauf sofort eine stürmische Salzsäureentwicklung begann. In manchen Fällen war die Reaktion schon nach $^1/_2$ Stunde, in anderen erst nach 8 Stunden vollendet; erkannt wurde das Ende daran, daß eine herausgenommene Probe völlig alkalilöslich war. Sollte dagegen nach Möglichkeit *para-Oxyketon* gebildet werden, so ließ man das Gemisch zunächst einige Zeit oder über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, erwärmte es dann im Laufe von 1—2 Stunden auf 100° und hielt darauf die Temperatur bis zum Schluß auf 100—120°. Um das Loslösen des Kolbeninhalts von den Wänden zu erleichtern, kühlte man das Gefäß schroff ab; die weitere Verarbeitung: Zersetzung mit Eis und Salzsäure, Behandlung mit Wasserdampf usw. geschah in bekannter Weise.

Für die Darstellung von *Oxyaldehyden* befolgten wir stets

---

säureestern der Xylenole und des Pseudocumenols an, die jedoch nicht in allen Fällen zur völligen Aufklärung der entstandenen Produkte ausreichten. Herr Wieners (Dissertation, Marburg 1925) brachte diese Versuche zum Abschluß und dehnte sie auf die Ester der anderen Phenole aus, bis das Gesetz, das den Erscheinungen zugrunde lag, gefunden war. K. A.

Digitized by Google

die Gattermannschen Vorschriften; war das Ende der Reaktion schwer zu erkennen, so ließ man sie 6—9 Stunden im Gang.

Auch die *Reduktion* nach Clemmensen wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Bei der Verarbeitung von Aldehyden stieg meist die Ausbeute, wenn man den Ansatz vor dem Erhitzen mehrere Stunden oder über Nacht stehen ließ und darauf so lange kochte, bis sich das in der Salzsäure schwimmende Öl nicht mehr weiter aufhellte, was mitunter 15—16 Stunden dauerte. Die Ausbeute an Phenol aus Aldehyden belief sich häufig auf 70—80 Proc. d. Th.; aus Ketonen war sie meist noch besser.

Zur *Abspaltung der Acetylgruppe* aus den Oxyketonen kochte man diese mit etwa der 10fachen Menge 84-proc. Orthophosphorsäure, bis eine Probe sich in Natronlauge farblos löste oder nur noch eine schwache Gelbfärbung gab. Dies dauerte 1 bis 8 Stunden. War nur geringe Verharzung eingetreten, so konnte man das an der Oberfläche schwimmende Phenol nach dem Erstarren abheben; anderenfalls trieb man es erst mit Wasserdampf über.

Versuche mit as. o-Xylenol.

as. o-Xylenyl-acetat. Aus 20 g Xylenol und 16,5 g Acetylchlorid wurden 21 g des Esters erhalten, der bei 235° konstant siedete. Das wasserhelle Öl erstarrte in einer Kältemischung zu derben rhomboedrischen Krystallen, die nach dem Abpressen auf Ton und Waschen mit eiskaltem Petroläther bei 22—22,5° schmolzen.

0,1587 g Subst.: 0,4260 g CO_2, 0,1046 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,1	H 7,4
	Gef. „ 73,2	„ 7,4.

sym. v-Aceto-as. o-xylenol. Zur Umlagerung wurde der Ester 4 Stunden mit Aluminiumchlorid auf 130° erhitzt. Das entstandene Oxyketon ging mit Wasserdampf als hellgelbes Öl über, erstarrte bald und wurde aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Dünne, farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 71°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, wenig in heißem Wasser. Von verdünnter Natronlauge wird die Substanz mit gelber Farbe aufgenommen. Mit Eisenchlorid färbt sie sich blauviolett.

Digitized by Google

0,2006 g Subst.: 0,5393 g CO_2, 0,1320 g H_2O

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,1	H 7,4
	Gef. „ 73,3	„ 7,4.

Das *Semicarbazon* bildet feine Nädelchen und schmilzt bei 292—295°.

0,1187 g Subst.: 19,75 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N_3$	Ber. N 19,0	Gef. N 18,9.

Das *Oxim* entstand in alkalischer Lösung glatt und in guter Ausbeute. Feine, farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 136—137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol.

0,1441 g Subst.: 10,15 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$	Ber. N 7,8	Gef. N 7,8.

Durch Kochen mit Salzsäure (1 : 1) wurde das Oxim verseift; Aminoxylenol entstand dabei nicht.

Methyläther des Aceto-xylenols. Wurde durch Schütteln der alkalischen Lösung des Phenols mit Dimethylsulfat gewonnen. Kleine, spitze Nadeln vom Schmelzp. 55—56°. Läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren.

0,1276 g Subst.: 0,3476 g CO_2, 0,0891 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,1	H 7,9
	Gef. „ 74,3	„ 7,8.

Das *Semicarbazon* schmilzt, wenn langsam erhitzt wird, bei 204—205°.

0,1054 g Subst.: 16,7 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N_3$	Ber. N 17,9	Gef. N 18,0.

3,4-Dimethyl-6-äthyl-phenol- oder *1,2-Dimethyl-4-äthyl-phenol* Aus dem Aceto-xylenol nach Clemmensen. Dauer des Erhitzens: 4 Stunden. Aus 2 g Keton erhielt man 1,4 g des mit Wasserdampf destillierten Phenols, das roh bei 48—50°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther konstant bei 51° bis 52° schmolz. Feine Nädelchen, die in den meisten organischen Mitteln leicht löslich sind. Mit Eisenchlorid gibt die Substanz in alkoholischer Lösung keine Färbung.

0,1516 g Subst.: 0,4435 g CO_2, 0,1276 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber. C 79,9	H 9,4
	Gef. „ 79,8	„ 9,4.

Das *Phenylurethan* des Körpers krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen und schmilzt bei 113°.

0,1158 g Subst.: 5,4 ccm N (11°, 756 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$	Ber. N 5,2	Gef. N 5,5.

3-Methyl-6-äthyl-phenol oder *1-Methyl-4-äthyl-phenol-(3)*. Um zu dieser Verbindung zu gelangen, stellte man zunächst das

Digitized by Google

bekannte *as. o-Aceto-m-kresol* durch Umlagerung des m-Kresylacetats nach Fries dar. Erwähnt sei, daß beim Erhitzen von m-Kresol mit Eisessig und Phosphoroxychlorid neben dem Ester auch *p-Aceto-m-kresol* — etwa 5 Proc. und mehr — entsteht. Das *o-Aceto-derivat* wurde durch sein *Semicarbazon* charakterisiert, das nach dem Auskochen mit Methylalkohol bei 222° schmolz.

0,1000 g Subst.: 17,9 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 20,3 Gef. N 20,2.

Bei der Reduktion des Ketons nach Clemmensen erhitzte man 10 Stunden. Beim Abkühlen erstarrte das entstandene *Methyl-äthyl-phenol* und war sofort völlig rein, denn es schmolz bei 43—44° und veränderte diesen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren — aus niedrig siedendem Petroläther — nicht. Im allgemeinen sehr leicht löslich. Besitzt den charakteristischen Phenolgeruch und färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

0,1421 g Subst.: 0,4135 g CO_2, 0,1160 g H_2O.

$C_9H_{12}O$ Ber. C 79,4 H 8,9
Gef. „ 79,4 „ 9,1.

Das zugehörige *Phenylurethan* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln und schmilzt bei 127—128°.

0,1000 g Subst.: 4,85 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$ Ber. N 5,5 Gef. N 5,5.

2-Methyl-5-äthyl-4-oxy-benzaldehyd. Man gab 10 g Methyläthyl-phenol, 40 g Benzol, 20 g Aluminiumchlorid und 20 ccm wasserfreie Blausäure zusammen, steigerte die Temperatur des Gemisches im Laufe von 3 Stunden von 0° auf 40° und hielt sie dann noch 2 Stunden konstant. Nach dem Stehen über Nacht wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Man erhielt 6,5 g reinen *Oxyaldehyd*, der sich aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle in farblosen Nadeln ausschied. Schmelzp. 110°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in Benzin. Mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1213 g Subst.: 0,3263 g CO_2, 0,0831 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$ Ber. C 73,1 H 7,4
Gef. „ 73,4 „ 7,7.

Das rasch entstehende *Semicarbazon* ist in Alkohol leicht, in Benzol und Äther schwer löslich. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert es in feinen, verwachsenen Nädelchen, die bei 204—206° schmelzen.

Digitized by Google

0,0424 g Subst.: 7,1 ccm N (14°, 745 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 19,0 Gef. N 19,2.

Als man 4,5 g des Oxyaldehyds nach Clemmensen reduzierte, erhielt man 2,5 g = 60 Proc. d. Th. eines bei 51—52° schmelzenden *Phenols*, das sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch erwies mit dem durch *Reduktion* des *Aceto-as. o-xylenols* gewonnenen Körper. Ebenso stimmten die *Phenylurethane* der beiden Präparate in Schmelz- und Mischschmelzpunkt überein.

Versuche mit p-Xylenol.

Der *Essigsäureester* des *p-Xylenols* soll nach Jacobsen[1]) unter Atmosphärendruck (768 mm) bei 237° sieden; wir fanden bei mehrfachen Darstellungen den Siedepunkt regelmäßig bei 224° (Druck: 741 mm).

Beim Erhitzen des Esters mit Aluminiumchlorid entstand ein Gemisch von *ortho-* und *para-Oxyketon*, das durch Wasserdampf zerlegt wurde. Das flüchtige *ortho-Derivat* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther bei 53—54°, färbte sich mit Eisenchlorid tief blau und gab mit dem seinerzeit durch Umlagerung des *as.* m-Xylenyl-acetats erhaltenen *o-Aceto-as. m-xylenol* keine Schmelzpunktserniedrigung, war also mit diesem Körper identisch.

0,1206 g Subst.: 0,3235 g CO_2, 0,0792 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$ Ber. C 73,1 H 7,4
Gef. „ 73,2 „ 7,4.

Auch die Schmelz- und Mischschmelzpunkte der *Oxime* beider Präparate lagen übereinstimmend bei 139,5—141°. Daß das Oxim durch kochende Salzsäure glatt verseift wird, ohne daß daneben Amino-xylenol entsteht, wurde bestätigt.

Das *Semicarbazon* des Ketons bildet sich leicht und ist in den meisten Mitteln schwer löslich. Schmelzp. 257°.

0,0938 g Subst.: 15,5 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 19,0 Gef. N 18,9.

Der *o-Aceto-as. m-xylenol-methyläther* ist ein farbloses Öl, das unter 13 mm Druck bei 120° siedet.

0,1584 g Subst.: 0,4287 g CO_2, 0,1128 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9
Gef. „ 73,8 „ 8,0.

2, 4-Dimethyl-6-äthyl-phenol oder *1, 3-Dimethyl-5-äthyl-phenol-(6)*. Dieses, bei der Reduktion des o-Aceto-m-xylenols nach Clemmensen entstehende Phenol ist ein farbloses Öl,

[1]) B. 11, 28 (1878).

Digitized by Google

das bei 227—228° siedet. Mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung.

0,1826 g Subst.: 0,3871 g CO_2, 0,1129 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber. C 80,0	H 9,4
	Gef. „ 79,6	„ 9,5.

Sein *Phenylurethan* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, schwach fluorescierenden Blättchen vom Schmelzpunkt 113,5°.

0,1059 g Subst.: 5,1 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$	Ber. N 5,2	Gef. N 5,5.

Zum Aufbau dieses Phenols ging man vom *o-Kresyl-acetat* aus, das in das *o-Aceto-o-kresol* umgelagert wurde. Während bei der früheren[1]) Arbeitsweise die Ausbeute nur 18 Proc. d. Th. betragen hatte, konnte sie durch rasches Erhitzen des Gemisches von Ester und Aluminiumchlorid auf 130° bis auf 45 Proc. gesteigert werden. Das *Semicarbazon* dieses Ketons schmilzt bei 242°.

0,1084 g Subst.: 19,8 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_3$	Ber. N 20,3	Gef. N 20,2.

2-Methyl-6-äthyl-phenol. Aus 7 g o-Aceto-o-kresol erhielt man nach Clemmensen 5 g dieses Phenols. Farbloses Öl vom Siedep. 212—214°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1740 g Subst.: 0,5054 g CO_2, 0,1398 g H_2O.

$C_9H_{12}O$	Ber. C 79,4	H 8,9
	Gef. „ 79,2	„ 9,0.

Das *Phenylurethan* krystallisiert aus Äther in flachen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 150—151°.

0,1158 g Subst.: 5,7 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$	Ber. N 5,5	Gef. N 5,6.

3-Methyl-5-äthyl-4-oxy-benzaldehyd. In ein Gemisch von 4,5 g des Methyl-äthyl-phenols, 40 g Benzol, 10 g Aluminiumchlorid und 7 ccm wasserfreier Blausäure leitete man trocknen Chlorwasserstoff und ließ dabei die Temperatur in 3 Stunden auf 40° steigen. Den mit Wasserdampf übergetriebenen Oxyaldehyd krystallisierte man aus Benzol um. Ausbeute: 2,8 g. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 94—95°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwerer in Benzin.

---

[1]) B. 58, 41 (1925).

Digitized by Google

0,0562 g Subst.: 0,1505 g CO_2, 0,0368 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,1	H 7,4
	Gef. „ 73,0	„ 7,3.

Bei der Reduktion nach Clemmensen lieferten 2 g dieses Aldehyds 1 g = 60 Proc. d. Th. eines *Phenols*, das in seinem Siedepunkt (228—229°) mit dem auf anderem Wege erhaltenen *2,4-Dimethyl-6-äthy-lphenol* übereinstimmte und wie dieses ein *Phenylurethan* vom Schmelzp. 113,5° gab. Auch der Mischschmelzpunkt der beiden Phenylurethanpräparate lag bei dieser Temperatur.

1,3-Dimethyl-4-oxy-benzoesäure (Oxymesitylensäure). a) 2 g eines Gemisches etwa gleicher Teile Ätznatron und Ätzkali erhitzte man nach Zusatz von 2 Tropfen Wasser im Silbertiegel auf 220°, trug allmählich 1 g fein gepulvertes *o*-Aceto-*as. m*-xylenol ein und hielt unter ständigem Rühren etwa 20 Minuten lang die Temperatur zwischen 220° und 230°, wobei das anfangs ausgeschiedene schwer lösliche Natriumsalz des Oxyketons langsam verschwand. Nach dem Abkühlen laugte man die etwas verkohlte Schmelze mit Wasser aus, sättigte mit Kohlendioxyd, filtrierte, kochte die dunkel gefärbte Flüssigkeit einige Zeit mit Tierkohle und filtrierte abermals. Beim Abkühlen schied sich in geringer Menge eine *Säure* vom Schmelzp. 179° aus, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurde.

b) 1 g des Oxyketons wurde nach dem Verfahren von Wittig[1]) mit Essigester und Natrium in das *o-Acetylaceto-xylenol* und weiter in das entsprechende *Chromon* übergeführt, das ohne weitere Reinigung mit Natronlauge gekocht wurde. Beim Ansäuern fiel *Oxymesitylensäure* vom Schmelzp. 179° aus.

c) Ein Vergleichspräparat stellte man, wie Jacobsen[2]), aus Xylenol-natrium nach der Kolbeschen Methode dar. Alle drei Präparate erwiesen sich als identisch.

p-Aceto-p-xylenol. Die Verbindung entstand aus dem p-Xylenylacetat bei der Friesschen Verschiebung als Hauptprodukt; beispielsweise erhielt man bei einem Versuch aus 40 g Ester 28 g *para-* und 7 g *ortho*-Derivat. Der Körper blieb bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurück und wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Benzol gereinigt. Lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 130—131°.

---

[1]) B. 57, 88 (1924). [2]) B. 14, 44 (1881).

Digitized by Google

0,2190 g Subst.: 0,5858 g CO_2, 0,1460 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,1	H 7,4
	Gef. „ 73,0	„ 7,5.

Das *Oxim* bildete sich beim Stehen einer alkalischen Lösung des Oxyketons mit Hydroxylamin im Laufe von 3 Tagen. Flache, faserige Blättchen aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp. 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

0,0693 g Subst.: 4,7 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$	Ber. 7,8	Gef. N 7,7.

Beim Kochen mit Salzsäure 1:1 ging das Oxim augenblicklich in Lösung, und beim Erkalten schied sich das *salzsaure Salz* des *p-Amino-p-xylenols* aus. Die Umwandlung war quantitativ. Aus dem Salz setzte man durch Natriumsulfit die *Base* in Freiheit und krystallisierte sie aus Alkohol um. Kurze Nadeln vom Schmelzp. 240°. Sutkowski[1]) erhielt die Substanz in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 242°.

0,0884 g Subst.: 7,95 ccm N (17°, 748 mm).

$C_9H_{11}ON$	Ber. N 10,2	Gef. N 10,2.

Auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung des salzsauren Salzes schied sich nach kurzer Zeit gelbes *Phloron* (Schmelzpunkt 123,5°) aus, das mit einem Vergleichspräparat aus p-Xylidin und Chromsäure in allen Stücken übereinstimmte.

Zur Darstellung des *N-Benzoylderivates* des Aminophenols schüttelte man es mit Natronlauge und Benzoylchlorid, kochte das Reaktionsprodukt mit alkoholischer Lauge, fällte mit Säure und krystallisierte aus Alkohol um. Schmelzp. 249°.

0,1795 g Subst.: 8,56 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$	Ber. N 5,8	Gef. N 5,4.

p-Aceto-p xylenol-methyläther. Diese Verbindung wurde aus p-Xylenolmethyläther und Acetylchlorid in der üblichen Weise nach der Friedel-Craftsschen Methode in Schwefelkohlenstoff dargestellt. Sie ging nach der Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf über und wurde aus Leichtbenzin umkrystallisiert. Lange, derbe, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 79—80°.

0,1254 g Subst.: 0,3393 g CO_2, 0,0894 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,1	H 7,9
	Gef. „ 73,8	„ 8,0.

Der Äther ist gegen verseifende Mittel sehr beständig, denn, als eine Probe 1 Stunde mit Aluminiumchlorid auf 130° erhitzt wurde, blieb sie unverändert.

[1]) B. **20**, 979 (1887).

Digitized by Google

Den gleichen Äther gewann man aus dem p-Aceto-p-xylenol und Dimethylsulfat.

Sein *Semicarbazon* läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 206°.

0,0940 g Subst.: 15,3 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 17,9 Gef. N 18,1.

Versuche mit Pseudocumenol.[1])

Pseudocumenyl-acetat. Der aus dem Phenol und Acetylchlorid gewonnene Ester ging konstant bei 245—246° über, erstarrte in einer Kältemischung zu großen, derben Krystallen von rhombischer Form und ließ sich aus Petroläther umkrystallisieren. Kleine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 34—34,5°.

0,1764 g Subst.: 0,4797 g CO_2, 0,1197 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9 Gef. C 74,2 H 7,6.

Friessche Verschiebung. In einer Reihe von Versuchen erhitzte man den Ester mit der gleichen oder der doppelten Menge Aluminiumchlorid ungefähr 4 Stunden auf 130—140°. Die Reaktionsprodukte stellten rot- bis schwarzbraune, zähe Massen dar, die sich mit Eiswasser sehr stürmisch zersetzten. Anfangs behandelte man das Gemisch mit Wasserdampf, wobei langsam ein hellgelbes Öl überging; später nahm man das dunkele, ölige Rohprodukt in Äther auf, trocknete und destillierte es im Vakuum. Beispielsweise wurden bei einem Versuch mit gleichen Mengen Ester und Chlorid folgende Fraktionen aufgefangen: I. 142—145°, II. 145—149° (Hauptmenge 145° bis 146°), III. 149—162°, alles unter 17 mm Druck. Bei einem Versuch mit der doppelten Menge Chlorid gab dagegen die fraktionierte Destillation — unter 23 mm Druck — folgendes Bild: I. 145—163°, II. 163—166° (Hauptmenge 165°), III. 166° bis 170°.

Alle Fraktionen stellten zunächst klare, gelbliche bis gelbe Öle dar, doch schieden sich aus einigen beim Stehen Krystallflitterchen ab, die roh bei 114—118°, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 117—118° schmolzen. Der Körper

[1]) Das zur Herstellung dieses Phenols erforderliche Pseudocumidin wurde uns von der *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation* entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellt. Wir sprechen der Direktion hierfür unseren wärmsten Dank aus.

Digitized by Google

bildete weiße Schuppen, hatte den Charakter eines Phenols und gab mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1070 g Subst.: 0,3144 g CO_2, 0,0884 g H_2O. — 0,1064 g Subst.: 0,3134 g CO_2, 0,0910 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$ Ber. C 80,0 H 9,4 Gef. C 80,1 80,3 H 9,2 9,6.

Eigenschaften und Analysen der Substanz machten es wahrscheinlich, daß in ihr *Durenol* vorlag, das bei 117° schmilzt. Im Einklang damit wurde aus dem Phenol ein *Monobromderivat* vom Schmelzp. 115—117° gewonnen, während reines *Bromdurenol* bei 118° schmelzen soll.

Um ganz sicher zu gehen, versuchte man ein Vergleichspräparat von *Durenol* darzustellen. Zu diesem Zweck führte man mit *Isopseudocumenol* die Gattermannsche Aldehydsynthese durch, indem man in eine Lösung von 3 g dieses Phenols in 30 g Benzol 6 ccm Blausäure und 10 g Aluminiumchlorid gab und in dieses Gemisch, ohne zu kühlen oder zu erwärmen, 5 Stunden Salzsäuregas einleitete. Es entstand hauptsächlich der *para*-Oxyaldehyd, der bei anderer Gelegenheit beschrieben werden soll; von der *ortho*-Verbindung, dem *2,4,5-Trimethyl-6-oxy-benzaldehyd*, den Gattermann[1]) aus dem Pseudocumylaldehyd über die o-Nitro-, Amino- und Diazoverbindung gewann, gingen mit den Wasserdämpfen 0,2 g über. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz das Präparat bei 74°; Gattermann fand den Schmelzpunkt der reinen Substanz bei 78—79°. Seiner Beschreibung des Aldehyds fügen wir hinzu, daß er sich in Natronlauge mit gelber Farbe löst und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gibt.

Etwa 0,15 g dieses Aldehyds kochte man ungefähr $^1/_2$ Stunde mit amalgamiertem Zink und Salzsäure und trieb das entstandene Phenol mit Wasserdampf über. Nach dem Abpressen auf Ton schmolz die Substanz bei 113—115°. Zum Umkrystallisieren reichte die kleine Menge nicht aus, doch ließ der Mischschmelzpunkt mit dem auf andere Weise gewonnenen Präparat (114—115°) keinen Zweifel daran, daß beide identisch waren. Damit ist der fragliche Körper als *Durenol* erwiesen.

Eine Trennung der Hauptprodukte der Reaktion durch fraktionierte Destillation erwies sich als unmöglich. Eher schien

[1]) A. 347, 379 (1906).

Digitized by Google

ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkali hierzu geeignet, denn beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge lieferten die verschiedenen Fraktionen meist einen Krystallbrei, der sich beim Verdünnen mit Wasser nur zum Teil auflöste. Es stellte sich aber heraus, daß der zurückbleibende feste Körper auch nicht ganz unlöslich in Laugen war, so daß weder mit wäßrigem Alkali noch mit Claisenscher Kalilauge eine genügende Scheidung zu erzielen war. Dagegen waren bei den *Semicarbazonen* dieser Substanzen die Unterschiede in der Acidität schärfer ausgeprägt, denn gab man zu ihrer Lösung in alkoholischer Lauge Wasser, so fiel ein Teil der Semicarbazone aus, während der andere erst durch Säure abgeschieden werden konnte.

Ehe man diese Verschiedenheit zur Zerlegung der Gemische benutzte, untersuchte man, welchen Einfluß die Arbeitsweise bei der Friesschen Verschiebung auf das Mengenverhältnis der Semicarbazone habe, und stellte fest, daß zwar in allen Fällen die Menge der alkaliunlöslichen[1]) Produkte überwog, bei allmählichem Erhitzen des Gemisches von Ester und Aluminiumchlorid aber daneben verhältnismäßig mehr von den alkalilöslichen Substanzen gebildet wurde, als bei plötzlichem Erhitzen auf hohe Temperatur. Endlich war noch zu beachten, daß die Ausscheidung der alkaliunlöslichen Semicarbazone erheblich langsamer erfolgte, als die der anderen, denn bei einer Temperatur von etwa 40° war die Bildung dieser schon am ersten Tage im wesentlichen vollendet, während es hierfür bei dem alkaliunlöslichen Teil der Semicarbazone 4—6 Tage bedurfte.

Als Beispiel für die Aufarbeitung beschreiben wir hier einen Versuch, der in größerem Maßstab durchgeführt wurde.

70 g Öl, das den verschiedenen oben erwähnten Fraktionen mehrerer Einzelversuche entstammte, löste man in Alkohol und gab dazu eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von 53,5 g Natriumacetat und 69 g salzsaurem Semicarbazid. Schon nach wenigen Stunden hatte sich ein dicker Krystallbrei abgeschieden, der abfiltriert wurde. Das Filtrat erwärmte man gelinde auf dem Wasserbad, bis nach 6 Tagen die Menge des Niederschlags nicht mehr zunahm. Darauf verrieb man das gesamte Reaktionsprodukt mit Alkohol und Natronlauge, wobei es mit gelber Farbe in Lösung ging, verdünnte stark mit Wasser, filtrierte das Ausgeschiedene ab, fällte im Fitrat mit Salzsäure und filtrierte abermals ab. Im ganzen erhielt man 36 g alkaliunlösliches und 9 g alkalilösliches Semicarbazon; der Rest des Reaktionsgemisches steckte in der letzten Mutterlauge (s. unten).

Der *alkaliunlösliche* Teil der Semicarbazone schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol bei 252—253° und löste sich in heißem Eisessig mit grünlich-gelber Farbe, die auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in gelb umschlug. Man kochte das Gemisch etwa 20 Minuten, bis auf Zusatz

[1]) Vollkommen unlöslich in Alkali sind diese Substanzen nicht.

Digitized by Google

von Wasser sich nichts Festes mehr ausschied, verdünnte dann stark mit Wasser und brachte das ausfallende Öl durch Reiben mit einem Glasstab zum Erstarren. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz das Keton bei 40—42°.

Als man den *alkalilöslichen* Teil der Semicarbazone gleichfalls mit Alkohol auskochte, ging reichlich die Hälfte der Substanz in Lösung. Man filtrierte heiß ab und engte das Filtrat auf dem Wasserbad ein, bis sich das leicht lösliche Semicarbazon wieder abgeschieden hatte. Das *in Alkohol ungelöst gebliebene Semicarbazon* schmolz über 300° und wurde auch von heißem Eisessig verhältnismäßig schwer aufgenommen, mit gelber Farbe, die sich auf Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure stark verdunkelte. Nach kurzem Kochen, 10—15 Minuten, hatte sich aber die Flüssigkeit fast vollkommen wieder aufgehellt. Als man darauf mit Wasser verdünnte und annähernd neutralisierte, fiel ein silbergrauer Niederschlag aus, der unscharf schmolz und daher nach dem Trocknen mit Petroläther ausgekocht wurde. Man filtrierte von einem geringen, schmutziggrauen Rückstand ab und ließ das Filtrat bei Zimmertemperatur verdunsten. Dabei schieden sich schöne, weiße Blättchen ab, die bei 70—71° schmolzen.

Das in *Alkohol lösliche Semicarbazon* schmolz bei 195—197°, löste sich auch in Eisessig leicht auf, und die rein gelbe Farbe der Lösung änderte sich beim Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nicht. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen war fast völlige Entfärbung eingetreten, beim Verdünnen mit Wasser fiel ein fester Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther gleichfalls bei 70—71° schmolz.

Ein genauer Vergleich mit dem oben beschriebenen *o-Aceto-as.o-xylenol* ergab, daß die beiden Niederschläge vom Schmelzpunkt 70—71° mit diesem Keton identisch waren.[1])

Die von den rohen Semicarbazonen abfiltrierte Mutterlauge (s. oben) war eine dunkelbraune Flüssigkeit. Man destillierte aus ihr den Alkohol zum größten Teil ab; dabei schieden sich anfangs ein Öl und eine feste Substanz ab, bei weiterem Eindunsten fiel nur noch Öl aus. Als man das Öl mit Wasserdampf behandelte, ging es wiederum als Öl über, erstarrte aber über Nacht. Das Produkt schmolz bei 68—70° und gab mit reinem *Pseudocumenol* vom Schmelzp. 70—71° keine Schmelzpunktserniedrigung. Es lag also dieses Phenol vor.

---

[1]) Da man früher bei der Behandlung des Aceto-*as.o*-xylenol mit Semicarbazid nur *ein* Semicarbazon erhalten hatte, wiederholte man den früheren Versuch mit etwas größeren Mengen. Neben einem gelben Produkt, dessen Natur noch nicht aufgeklärt wurde, entstand wiederum nur ein *Semicarbazon*, das bei 292° schmolz und in Alkohol wenig löslich war. Darnach ist es zweifelhaft, ob die bei dem Versuch mit Pseudocumenol isolierten Produkte vom Schmelzp. > 300° und 196° zu jenem Keton gehören, oder ob das Aceto-o-xylenol aus ihnen durch einen Umlagerungsprozeß entstanden ist. Auf die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse wurde vorläufig verzichtet; die Natur jener „Semicarbazone" ist daher noch fraglich.

Digitized by Google

Der feste Körper löste sich in Alkali, wurde durch Salzsäure wieder ausgefällt und schmolz nunmehr bei 195—197°. Zur Spaltung kochte man dieses Semicarbazon 1 Stunde mit 30-procent. Schwefelsäure, nahm das entstandene dunkelbraune Öl in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und rektifizierte das nunmehr dunkelgelbe Öl im Vakuum. Unter einem Druck von 12 mm ging eine kleine Menge von phenolartigem Geruch bei 133—138° über, dann folgte bei 144—146° ein helles Öl; bei höherer Temperatur gingen nur noch 2 Tropfen über. Der Vorlauf erwies sich als *Pseudocumenol*, das vermutlich durch Verseifung eines kleinen Teils des o-Aceto-pseudocumenols entstanden war. Die Hauptfraktion ging beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge in ein schwer lösliches Natriumsalz über, das sich aber bei genügendem Zusatz von Wasser wieder auflöste. Man filtrierte sorgfältig von geringen Verunreinigungen ab, säuerte das klare Filtrat an, trocknete das ausgefallene Öl in Äther und rektifizierte abermals im Vakuum. Unter 11 mm Druck ging die Hauptmenge konstant bei 145—146° über; Vor- und Nachlauf (139—145° und 146—149°) bestanden zum größten Teil aus der gleichen Substanz. Dieses Keton stellte sich als das *normale* Produkt der Friesschen Verschiebung heraus und soll daher zuerst beschrieben werden.

o-Aceto-pseudocumenol. Gelbes, dickflüssiges Öl vom Siedepunkt$_{11\,mm}$ 145—146°. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt. Ein Präparat war nach längerem Aufbewahren z. T. erstarrt.

0,2585 g Subst.: 0,7019 g CO_2, 0,1858 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9 Gef. C 74,1 H 8,0.

$d_4^{17,4} = 1{,}0873$. — $d_4^{20} = 1{,}085$. — $n_\alpha = 1{,}55473$, $n_{He} = 1{,}56189$, $n_\beta = 1{,}58181$ bei 17,4°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5606$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O'O''|^{=}_{3}$ (178,11)		50,60	50,93	1,07
	Gef.	52,56	53,11	2,10
	EM	+1,96	+2,18	+1,03
	$E\Sigma$	+1,10	+1,22	+96 %

Die gefundenen spezifischen Exaltationen stehen in gutem Einklang mit den entsprechenden Konstanten anderer o-Oxyketone.[1])

Das aus dem reinen Keton dargestellte *Semicarbazon* schmolz bei 232°, also wesentlich höher als das oben erwähnte Rohprodukt. Es ist in allen organischen Mitteln schwer löslich; von alkoholischem Alkali wird es mit gelber Farbe aufgenommen und bleibt beim Verdünnen mit Wasser in Lösung.

0,0927 g Subst.: 14,8 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 17,9 Gef. N 17,9.

[1]) A. 406, 224 (1915).

Digitized by Google

Das *Oxim* bildet sich glatt, wenn man das Oxyketon in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Hydroxylamin über Nacht stehen läßt. Lange, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 163—164°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol sowie Äther, mäßig in Benzol.

0,1830 g Subst.: 11,95 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. N 7,3 Gef. N 7,3.

Zur *Spaltung* und *Umlagerung* kochte man 1,2 g Oxim $1^1/_2$ Stunden mit Salzsäure 1:1. Das Oxim löste sich bald, und im Kühler erschienen kleine Öltröpfchen. Nach dem Erkalten zog man 3mal mit Äther aus und gewann auf diese Weise 0,2 g *Aceto-pseudocumenol* zurück, das durch Rückverwandlung in das Oxim identifiziert wurde. Aus der salzsauren Lösung schieden sich nach dem Eindampfen feine, weiße Krystalle aus (0,75 g), die man nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf behandelte. Es ging ein fester Körper über, der sich in starker Salzsäure löste, beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfiel und in Laugen unlöslich war. Die Vermutung, daß in der Substanz eine *Anhydrobase* vorliege, wurde durch eine Analyse bestätigt.

0,0982 g Subst.: 7,05 ccm N (18°, 746,5 mm).

$C_{11}H_{13}ON$ Ber. N 8,0 Gef. N 8,1.

Das *2,4,5,7-Tetramethyl-benzoxazol*, wie der Körper zu bezeichnen ist, schmilzt bei 64° und ist in allen organischen Mitteln sehr leicht löslich.

Um ein Vergleichspräparat zu gewinnen, reduzierte man das bekannte *o-Benzolazo pseudocumenol*[1]) in Eisessig mit Zinnchlorür und Salzsäure, fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff, dampfte das Filtrat ein und schied das *o-Amino-pseudocumenol* mit neutralem Natriumsulfit ab. Nach dem Reinigen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Base bei 162—163°; Liebermann und v. Kostanecki fanden für ein sublimiertes Präparat 166—167°. Zur Darstellung einer Anhydroverbindung behandelten die genannten Autoren das Aminophenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, erhielten jedoch ein Diacetylderivat. Um die Bildung dieser Substanz zu vermeiden, ließen wir zu Amino-pseudocumenol langsam die gleiche Menge Essigsäureanhydrid tropfen. Unter starker Erwärmung entstand ein dicker Brei von Krystallen, die man abfiltrierte, mit verdünnter Salzsäure verrieb und aus Alkohol umkrystallisierte. So erhielt man ganz feine, schwach bräunlich gefärbte Nädelchen, die wie das Ausgangsmaterial bei 162—163° schmolzen, jedoch in Mischung mit ihm eine starke Schmelzpunktserniedrigung gaben. Alkalilöslichkeit und Analyse zeigten, daß das *N-Acetylderivat* des Aminophenols vorlag.

---

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, B. 17, 886 (1884).

Digitized by Google

0,0893 g Subst.: 5,8 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. N 7,3 Gef. N 7,4.

Als man die Verbindung auf 200° erhitzte, bildete sich ein braunes, dickflüssiges Produkt, aus dem durch Wasserdampf farblose Krystalle abgetrieben wurden. Der Schmelz- und Mischschmelzpunkt 64—65° zeigte an, daß das erwartete Tetramethyl-benzoxazol vorlag.

2,4,5-Trimethyl-6-äthyl-phenol. Wurde aus dem Aceto-pseudocumenol durch Reduktion nach Clemmensen erhalten. Nach 3½ stündigem Kochen ließ man erkalten, preßte das weiße, wachsartige Reaktionsprodukt auf Ton ab und destillierte es. Die Substanz schmolz dann scharf bei 65—66°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Laugen, etwas schwerer in Benzin. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1284 g Subst.: 0,3776 g CO_2, 0,1110 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$ Ber. C 80,4 H 9,8 Gef. C 80,2 H 9,7.

o-Aceto-vic. hemellithenol (2,3,4-Trimethyl-6-aceto-phenol). Dieses, aus dem alkaliunlöslichen Semicarbazon erhaltene Keton (s. oben) schmilzt in reinem Zustand bei 42—43°. In den meisten organischen Mitteln ist es leicht löslich; aus Petroläther krystallisiert es bei raschem Abkühlen in feinen Nädelchen, bei langsamem Verdunsten in großen, durchsichtigen Rhomboedern. Dünne Blättchen und Nädelchen erscheinen fast farblos, derbere Krystalle sind deutlich gelblich gefärbt. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 275—276°, unter 11 mm bei 142—144°. Mit Eisenchlorid gibt es in alkoholischer Lösung eine tiefblaue Färbung.

0,0923 g Subst.: 0,2510 g CO_2, 0,0648 g H_2O. — 0,1908 g Subst.: 0,5166 g CO_2, 0,1362 g H_2O. — 0,1818 g Subst.: 0,4954 g CO_2, 0,1312 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9

Gef. „ 74,2, 73,8, 74,3 „ 7,9, 8,0, 8,1.

$d_4^{99,8} = 1{,}0261$; daraus $d_4^{99,5} = 1{,}0259$. — $n_\alpha = 1{,}52569$, $n_{He} = 1{,}53268$, $n_\beta = 1{,}55233$ bei 99,5°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O'O''\Gamma_3$ (178,11)	50,60	50,93	1,07
Gef.	53,26	53,86	2,24
E M	+2,66	+2,93	+1,17
E Σ	+1,49	+1,65	+109 %

Bringt man an den E Σ-Werten die erforderlichen Temperaturkorrektionen an, so findet man, daß die Zahlen auch in diesem Fall mit den Beobachtungen an sonstigen o-Oxyketonen genügend übereinstimmen.

Zur Darstellung dieses Körpers braucht man übrigens nicht den oben beschriebenen umständlichen Weg einzuhalten. Es genügt, das Rohprodukt

Digitized by Google

der Friesschen Verschiebung einmal im Vakuum zu destillieren und das erhaltene Öl mit wäßriger Natronlauge von passender Konzentration zu verreiben. Nach kürzerer oder längerer Zeit pflegt die Hauptmenge des Öls zu erstarren; man saugt oder preßt darauf ab, verreibt nötigenfalls nochmals mit Natronlauge und krystallisiert dann aus Petroläther um. Die Ausbeute ist in der Regel befriedigend.

Das *Semicarbazon* ist in den meisten organischen Mitteln schwer löslich. Sein Schmelzpunkt ist wenig charakteristisch; er liegt bei etwa 290°, kann aber je nach der Art des Erhitzens und der Vorbehandlung des Präparates einige Grade höher oder tiefer gefunden werden.

0,1062 g Subst.: 16,5 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 17,9 Gef. N 17,7.

Das *Oxim* bildet sich in alkoholisch-alkalischer Lösung im Laufe eines Tages. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol. Aus Alkohol scheidet es sich in feinen Nädelchen ab, die bei 160,5—161° schmelzen. Da das Oxim des Aceto-pseudocumenols fast bei der gleichen Temperatur schmilzt, bestimmte man den Mischschmelzpunkt und fand, daß er bedeutend niedriger lag.

0,1180 g Subst.: 7,85 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. N 7,3 Gef. 7,4.

Bei einem *Umlagerungsversuch* durch Kochen mit Salzsäure wurden aus 3 g Oxim 2,65 g Keton zurückgewonnen; ein Aminophenol war nicht entstanden.

2,3,4-Trimethyl-6-äthyl-phenol. 2 g Oxyketon wurden 3 Stunden mit Salzsäure und amalgamiertem Zink gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich dünne, seidenartige Nädelchen ab, die ohne weitere Reinigung bei 45—47° schmolzen. Bei der Destillation ging der Körper zwischen 250° und 252° über und schmolz nunmehr bei 47—49°. Leicht löslich in organischen Mitteln und Natronlauge, wenig in heißem Wasser, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1567 g Subst.: 0,4605 g CO_2, 0,1371 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$ Ber. C 80,4 H 9,8
Gef. „ 80,2 „ 9,8.

Das *Phenylurethan* des Phenols wurde erst aus Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert und schmolz bei 136—138°.

0,0930 g Subst.: 4,45 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{18}H_{21}O_2N$ Ber. N 4,9 Gef. N 5,3.

Abbau des o-Aceto- vic. hemellithenols. 2 g des Ketons wurden 4 Stunden mit Phosphorsäure gekocht. Nach dem Erkalten hob man das erstarrte Reaktionsprodukt ab und krystallisierte es nach dem Abpressen auf Ton aus Benzin vom Siedep. 60° um. Das erhaltene Phenol schmolz bei 81° und wurde als *vic. Hemellithenol* erkannt. Über die Synthese dieses Phenols

Digitized by Google

vom *vic.* o-Xylenol aus, wodurch seine Struktur bewiesen wurde, ist bereits an anderer Stelle berichtet worden.[1])

Chloracetylester des Pseudocumenols. Man erhitzte gleiche Teile Pseudocumenol 2 Stunden auf 130° und destillierte das Reaktionsprodukt im Vakuum. Es ging unter einem Druck von 12 mm unter 149—152° über, erstarrte bald und ließ sich aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisieren. Durchsichtige, gut ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 56—57°.

0,1524 g Subst.: 7,15 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$ Ber. Cl 16,7 Gef. Cl 16,6.

4,5,7-Trimethyl-cumaranon-(3).[2]) Der gechlorte Ester wurde mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid 3 Stunden auf 140° erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielt man ohne Schwierigkeit sogleich das Cumaranon, das sich durch die charakteristische Rotfärbung mit Alkali als solches zu erkennen gab. Kleine, hellgelbe Nädelchen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 115—117°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1174 g Subst.: 0,3231 g CO_2, 0,0733 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 75,0 H 6,9
Gef. „ 75,1 „ 7,0.

Versuche mit sym. und as. Hemellithenol.

o-Aceto-sym. hemellithenol. Ein Gemisch von *sym.* Hemellithenyl-acetat[3]) und der doppelten Menge Aluminiumchlorid wurde $^1/_2$ Stunde auf 130° erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein unscharf siedendes Öl, das in 2 Fraktionen: 150° bis 160° und 160—170° unter 13 mm Druck aufgefangen wurde. Die höhersiedende Fraktion erstarrte beim Verreiben mit einigen Tropfen Petroläther vollkommen, die andere teilweise. Die fest gewordenen Anteile waren identisch und wurden aus Ligroin umkrystallisiert. Allseitig gut ausgebildete, große, durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 83—84°. Siedep.$_{13\ mm}$: 163—166°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, desgleichen in verdünnter Natronlauge. Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

0,1252 g Subst.: 0,3410 g CO_2, 0,0910 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9 Gef. C 74,3 H 8,1.

---

[1]) Auwers und Wieners, B. 58, 2816 (1925).

[2]) Diese Verbindung stellte man dar, um sie mit dem damals in seiner Konstitution noch nicht erkannten Keton vom Schmelzp. 42—43° zu vergleichen.

[3]) Auwers u. Wieners, A. 58, 2817 (1925).

Digitized by Google

Das *Semicarbazon* bildet sich langsam und scheidet sich aus verdünntem Methylalkohol in kleinen, viereckigen Platten ab. Schmelzp.: 210°.

0,0936 g Subst.: 15,2 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 17,9 Gef. N 18,2.

Das *Oxim* wurde, wie üblich, in alkalischer Lösung gewonnen. Kleine, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 143°.

0,1136 g Subst.: 6,95 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. N 7,3 Gef. N 7,0.

Beim Kochen mit Salzsäure 1:1 wurde das Oxim glatt in das salzsaure Salz des *o-Amino-sym. hemillithenols* verwandelt. Da der Versuch nur mit einer kleinen Substanzmenge (0,6 g) angestellt worden war, verzichtete man auf die Darstellung der freien Base und verwandelte das Salz nach der Schotten-Baumannschen Methode in das *Dibenzoylderivat.* Es krystallisierte aus Alkohol sehr träge und bildete winzige Kryställchen vom Schmelzp. 171—172°.

Zur Gewinnung eines Vergleichspräparates reduzierte Herr Craemer das bekannte o-Benzolazo-sym. hemellithenol mit Zinn und Salzsäure und benzoylierte das Reaktionsprodukt. Der so erhaltene Körper stimmte in allen Eigenschaften mit dem anderen Präparat überein, und der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

0,1076 g Subst.: 0,3030 g CO_2, 0,0600 g H_2O.

$C_{23}H_{21}O_2N$ Ber. C 76,8 H 5,9 Gef. C 76,8 H 6,2.

Bei einem Versuch, das Aceto-*sym.* hemellithenol nach Clemmensen zu reduzieren, erhielt man *sym. Hemellithenol.* Vermutlich war durch häufiges Nachgießen von konz. Salzsäure während des Kochens die Säure zu stark geworden, so daß durch sie das Keton gespalten wurde.

o-Aceto-vic. hemellithenol. Als das ölige *vic.* Hemellithenylacetat kurze Zeit mit Aluminiumchlorid erhitzt wurde, entstand in guter Ausbente das genannte, bei 42—43° schmelzende Keton.

Versuche mit Isopseudocumenol.

Die zurzeit beste Methode zur Darstellung des *Isopseudocumenols*: Reduktion des aus *sym. m*-Xylenol entstehenden o-Oxyaldehyds, ist bereits früher[1]) beschrieben worden. Ergänzend sei bemerkt, daß das Semicarbazon sich nicht zur Reinigung des Aldehyds eignet, denn als man es durch kochende verdünnte Schwefelsäure zu spalten suchte, erhielt man nicht den Aldehyd zurück, sondern eine andere Verbindung, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

[1]) Auwers u. Saurwein, B. 55, 2388 (1922).

Digitized by Google

Dagegen läßt sich das *Oxim* des Oxyaldehyds durch Salzsäure 1 : 1 in normaler Weise hydrolytisch spalten. Dieses Oxim kann aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert werden und schmilzt bei 124—125°.

0,1276 g Subst.: 9,4 ccm N (23°, 756 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ Ber. N 8,5 Gef. N 8,2.

Bei der *Reduktion* des Oxyaldehyds nach Clemmensen erzielte man eine Ausbeute von 73 Proc. d. Th. an Isopseudocumenol, während sie bei der früheren Arbeitsweise nicht über 40 Proc. betrug.

Isopseudocumenyl-acetat. Der Ester ist flüssig und siedet bei 241°.

0,1046 g Subst.: 2826 g Cl_2, 0,0742 g H_2O.

$C_{11}H_{24}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9 Gef. C 73,7 H 7,9.

Durch $2^1/_2$stündiges Erhitzen von 7 g dieses Esters mit Aluminiumchlorid erhielt man 6 g reines *o-Aceto-vic. hemellithenol* vom Schmelzp. 42°.

Versuche mit Mesitol.

Mesityl-acetat. Farbloses Öl, das bei 236° siedet.

0,1060 g Subst.: 0,2880 g CO_2, 0,0740 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9 Gef. C 74,1 H 7,8.

Zur Durchführung der Friesschen Verschiebung erhitzte man den Ester unnötig lange, nämlich 11 Stunden, mit Aluminiumchlorid, weil die Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes in wäßrigen Laugen den Eindruck erweckte, daß die Umsetzung noch nicht vollendet wäre. Als man endlich aufarbeitete und das mit Wasserdampf übergetriebene Produkt in petrolätherischer Lösung mit Claisenscher Lauge durchschüttelte, ergab sich, daß alles alkalilöslich war. Aus der Lauge schied sich jedoch bald ein dicker Brei von Natriumsalz ab, das abgesaugt und mit Wasser zerlegt wurde. Aus Petroläther kam die Verbindung in großen Platten vom Schmelzp. 43—44° heraus; der Mischschmelzpunkt mit einem bei 42—43° schmelzenden Präparat von *o-Aceto-vic. hemellithenol* zeigte keine Depression. Als Hauptprodukt war also dieses Oxyketon entstanden.

Aus der methylalkoholisch-wäßrigen Mutterlauge isolierte man durch Einengen und Ansäuern eine Spur eines Körpers, der roh bei 125° schmolz. Bei einem späteren, mit größeren Mengen angestellten Versuch hinterblieben nach der Wasserdampfdestillation etwa 1—2 Proc. einer Substanz, deren Schmelzpunkt (150°) und sonstige Eigenschaften auf ein *para* Oxyketon hinwiesen. Mit Rücksicht auf die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials mußte vorläufig auf eine nähere Untersuchung dieser Verbindungen verzichtet werden.

Digitized by Google

Versuche mit 3- und 4-Methyl-6-äthyl-phenol.

Acetat des 3-Methyl-6-äthyl-phenols. Farbloses Öl vom Siedep. 232°.

0,1114 g Subst.: 0,3028 g CO_2, 0,0796 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9 Gef. C 74,1 H 8,0.

2-Aceto-4-methyl-6-äthyl-phenol. Bei der Friesschen Verschiebung blieb die Doppelverbindung des Esters mit Aluminiumchlorid zunächst dünnflüssig. Aus 11 g Ester erhielt man 4,5 g des mit Wasserdampf flüchtigen *ortho*-Derivates, das über sein Semicarbazon gereinigt wurde. Das aus ihm zurückgewonnene Keton siedete unter 30 mm Druck bei 153°. Mit Eisenchlorid färbt sich der Körper tief dunkelblau. Von verdünnter Natronlauge wird er, ähnlich wie das Keton (42—43°), nicht aufgenommen, färbt die Lauge aber etwas gelblich.

0,1044 g Subst.: 0,2838 g CO_2, 0,0778 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9 Gef. C 74,1 H 8,3.

Das Semicarbazon, das durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde, schmilzt bei 238—239°.

0,1049 g Subst.: 16,7 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 17,9 Gef. N 18,2.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelbroten Nadeln und ist im allgemeinen leicht löslich. Schmelzp.: 176°.

0,0728 g Subst.: 8,5 ccm N (13°, 745 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 13,4 Gef. N 13,5.

4-Aceto-3-methyl-6-äthyl-phenol. Wurde als nicht mit Wasserdämpfen flüchtiges Nebenprodukt erhalten. Feine, weiße, seidenglänzende Nädelchen aus Benzol. Schmelzp. 117—118°.

0,0902 g Subst.: 0,2460 g CO_2, 0,0664 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1, H 7,9 Gef. C 74,4, H 8,2.

Als der Körper mit Phosphorsäure gekocht wurde, bildete sich durch Abspaltung der Acetylgruppe das *3-Methyl-6-äthyl-phenol* zurück.

Acetat des 4-Methyl-6-äthyl-phenols. Farbloses Öl vom Siedep. 231° bis 233°.

0,1542 g Subst.: 0,4206 g CO_2, 0,1078 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9 Gef. C 74,4 H 7,8.

Bei der Friesschen Verschiebung erhielt man aus dem Ester ein Öl, dessen *Semicarbazon* bei 238—239° und dessen *p-Nitrophenylhydrazon* bei 176° schmolz. Beide Substanzen er-

Digitized by Google

wiesen sich bei den üblichen Proben als identisch mit den oben besprochenen Substanzen. Auch siedete das aus dem Semicarbazon zurückgewonnene Keton, wie die aus dem 3-Methyl-6-äthyl phenol erhaltene Verbindung, unter 30 mm Druck bei 153°. Aus den Essigsäureestern der beiden isomeren Methyl-äthyl-phenole war somit das gleiche *2-Aceto-4-methyl-6-äthyl-phenol* entstanden.

o-Amino-xylenole und Derivate.

Die *Dibenzoylderivate* wurden nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt und durch partielle Verseifung mit alkoholischer Lauge in die *N-Benzoate* verwandelt. Diese gingen bei der Destillation in die *Anhydrobasen* über.

sym. o-Amino-as. o-xylenol (1,2-Dimethyl-3-amino-phenol-(4)). Die Verbindung wurde von Herrn H.-E. Richter durch Reduktion des entsprechenden Benzolazo-as. o-xylenols mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen und besaß den von Diepolder[1]) angegebenen Schmelzp. 173° bis 175°.

Das *O,N-Dibenzoat* krystallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in kleinen, rosettenförmig verwachsenen Nädelchen und schmilzt bei 152—153°. Frühere Angabe[2]): 153,5°. Leicht löslich in Benzol.

0,0900 g Subst.: 3,45 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{22}H_{19}O_2N$ Ber. N 4,1 Gef. N 4,3.

Das *N-Benzoat* wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Schwach bräunlich gefärbte Schuppen vom Schmelzp. 195—196°.

0,0914 g Subst.: 0,2492 g CO_2, 0,0566 g H_2O.
0,0751 g Subst.: 3,8 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$	Ber. C 74,6	H 6,3	N 5,8
	Gef. „ 74,4	„ 6,9	„ 5,7.

Die zugehörige Anhydrobase, das *2-Phenyl-5,6-dimethyl-benzoxazol*, bildet feine, seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 164—165°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol.

5,067 mg Subst.: 0,2645 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{15}H_{13}ON$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,1.[3])

---

[1]) B. **42**, 2920 (1909).
[2]) A. **365**, 297 (1909).
[3]) Für die Ausführung dieser Mikroanalyse sage ich Herrn Priv.-Doz. Dr. v. Bruchhausen verbindlichsten Dank. K. A.

Digitized by Google

o-Amino-as. m-xylenol[1]) (Schmelzp. 134°). Das *Dibenzoat* ist, mit Ausnahme von Benzin, in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich. Farblose, verwachsene Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 154—155°.

0,0931 g Subst.: 3 25 ccm (9°, 742 mm).

$C_{22}H_{19}O_2N$ Ber. N 4,1 Gef. N 4,1.

Das *N-Benzoat* krystallisiert aus Alkohol, in dem es mäßig löslich ist, in kurzen Nädelchen und schmilzt bei 187—188°.

0,1333 g Subst.: 7,0 ccm N (13°, 742 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,8 Gef. N 6,0.

Das *2-Phenyl-5,7-dimethyl-benzoxazol* wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Im allgemeinen leicht löslich, schwer in Benzin. Feine Nadeln vom Schmelzp. 99—100°.

0,0766 g Subst.: 4,3 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{15}H_{13}ON$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,3.

o-Amino-sym. m-xylenol. Dieses Amino-phenol und seine Benzoyl-derivate sind bereits beschrieben worden.[2]) Das zugehörige, noch nicht bekannte *2-Phenyl-4,6-dimethyl-benzoxazol* krystallisiert aus Methylalkohol in seidenglänzenden Nädelchen und hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die analogen Basen. Schmelzp.: 133—134°.

0,1040 g Subst.: 5,75 ccm (18°, 750 mm).

$C_{15}H_{13}ON$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,2.

o-Amino-p-xylenol. Über diese Verbindung, ihr *N-Benzoat* und *O,N-Dibenzoat* sowie über das *2-Phenyl-4,7-dimethyl-benzoxazol* ist gleichfalls schon berichtet worden.[3])

---

[1]) Francke, A. **296**, 200 (1897); Bamberger u. Reber, B. **46**, 807 (1913).

[2]) Auwers u. E. Borsche, B **48**, 1711 (1915).

[3]) Auwers u. Schornstein, Fortschr. der Chemie, Physik usw. **18**, Heft 2, S. 41f. (1924); C. **1924**. II, 2269.

Digitized by Google

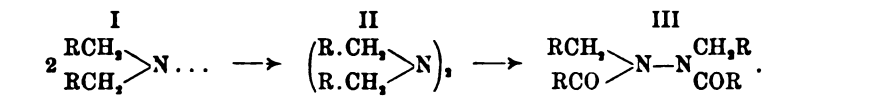
Über die Oxydation aliphatischer Amine und Aminosäuren;

von *Stefan Goldschmidt* und *Wilhelm Beuschel.*[1])

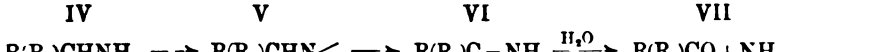
[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 22. Februar 1926.)

Aliphatische, sekundäre Amine werden, wie Goldschmidt und Voeth gezeigt haben[2]), durch Kaliumpermanganat ebenso wie aromatische Amine am *Stickstoff dehydriert*; jedoch sind die Polymerisationsprodukte (II) der als Zwischenprodukte zu denkenden Radikale (I) nicht zu fassen, weil sie durch sekundäre Einwirkung des Oxydationsmittels unter Aufnahme von Sauerstoff weiter verändert werden. So führt z. B. die Oxydation des Dibenzylamins zum *Dibenzyl-dibenzoylhydrazin* (III, $R=C_6H_5$)



Auch für primäre Amine ließ sich eine Dehydrierung durch Oxydationsmittel wahrscheinlich machen, die durch nachstehende Stufen wiedergegeben sei (IV—VI, $R=C_6H_5$, $R_1=H$). Bei dem einzigen untersuchten Amin, dem Benzylamin, konnte allerdings nur Benzaldehyd als Oxydationsprodukt gefaßt werden.



I. Primäre Amine.

Bei der Zersetzlichkeit, die Aldehyd- und Ketonimine besitzen, erschien es am aussichtsreichsten, solche Amine zum Ausgangspunkt der weiteren Untersuchungen zu nehmen, bei denen die Existenz der Iminostufe schon aus anderen Arbeiten bekannt war. Wir haben deshalb zunächst *Benzhydrylamin* (IV, $R=R_1=C_6H_5$) der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton wie bei früheren Untersuchungen unterworfen. Beim

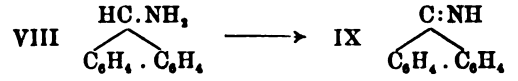
[1]) X. Mitteilung über Aminoxydation; s. auch Dissertation Wilhelm Beuschel, Karlsruhe 1926.

[2]) A. 434, 265 (1923).

Digitized by Google

Abdampfen des Acetons unter subtilen Bedingungen *hinterblieb ein Öl von den Eigenschaften des Benzophenonimins*, deren charakteristischste die ist, daß es sehr leicht in Benzophenon und Ammoniak zerfällt. Wir haben deshalb auf seine Reindarstellung verzichtet und nur festgestellt, daß das unmittelbar nach der Darstellung erhaltene Öl durch Kalilauge fast theoretisch genau die dem *Benzophenonimin entsprechende Menge Ammoniak* abspaltet. Als anderes Spaltstück ließ sich *Benzophenon* als *Phenylhydrazon* festhalten.

Ein ganz besonders beständiges Imin stellt das *Fluorenonimin* dar, das von Kliegl beschrieben ist.[1]) *Dementsprechend führt auch die Oxydation des Aminofluorens zum Imin* (IX), das sich nach der Oxydation beim Eindampfen der Acetonlösung durch Fällen mit Pikrinsäure leicht erfassen läßt; durch Zersetzung des Pikrats mit Ammoniak erhält man das freie Imin, das durch verdünnte Salzsäure in *Fluorenon* und *Ammoniak* aufgespalten wird.



Ein besonderes Interesse versprach die Oxydation des *tert. Butylamins*, weil hier Aussicht bestand, die erste hypothetische Stufe der Oxydation (V), wenigstens in Form ihres Polymerisationsproduktes, zu fassen. Aber das tert.-Butylamin hat sich ebensowenig oxydieren lassen, wie die Amino-isobuttersäure durch Wieland[2]) und Negelin[3]), die ebenfalls ein tert.-Kohlenstoffatom trägt.

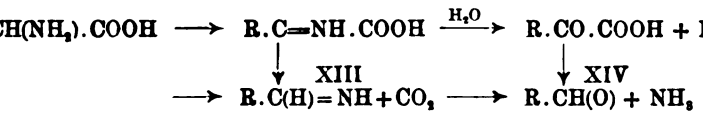
II. Aminosäuren.

Die Oxydation von Aminosäuren ist, im Gegensatz zu der von aliphatischen Aminen, schon viel und eingehend studiert worden mit Rücksicht auf die große physiologische Bedeutung, die dieser Frage zukommt. Einer der ersten, die sich mit dem oxydativen Abbau von Aminosäuren beschäftigt haben, war Knoop.[4]) In jüngster Zeit haben Wieland und Mitarbeiter, vorwiegend unter dem Gesichtspunkt der Autoxydation, das gleiche Problem studiert.[5]) Die bisherigen Vorstellungen über

[1]) B. **43**, 2494 (1910). [2]) A. **439**, 203 (1924).
[3]) Bio. Z. **142**, 493 (1923). [4]) H. **67**, 489 (1910); **71**, 252 (1911).
[5]) A. **439**, 196 (1925); vgl. dort auch Literatur.

Digitized by Google

den Verlauf lassen sich in folgendem Schema zum Ausdruck bringen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß



die Iminosäure bis jetzt nur hypothetische Zwischenstufe ist, da außer Aldehyd und der wohl sekundär entstandenen zugehörigen Säure keine charakteristischen Spaltstücke gefaßt wurden.

Unser Ziel war bei Inangriffnahme der Untersuchungen, *analog zu den Aminen die Iminostufe zu fassen* oder *doch wenigstens in ihren Reaktionen nachzuweisen.* Dabei mußte man sich klar sein, daß *Iminosäuren* sehr leicht der *Hydrolyse* einerseits (XII) und der *Kohlensäureabspaltung* andererseits (XIII) unterliegen würden.[1]) Der ersten Eigenschaft der Iminosäuren konnte man vielleicht begegnen, wenn man die Oxydation unter möglichst völligem Ausschluß von Feuchtigkeit vornahm, der zweiten, wenn man anstatt der freien Aminosäuren ihre Ester verwendete. Wir haben deshalb Aminosäureester unter peinlichem Wasserausschluß mit Kaliumpermanganat in Aceton oxydiert.

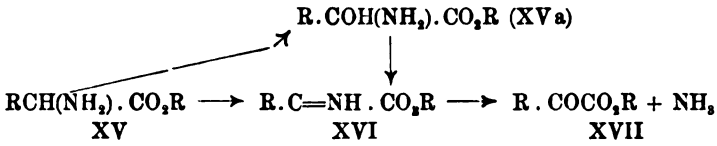
Alanin-äthylester. Wir hofften aus dem nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Öl durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum den Iminoester zu isolieren. Aber keine der erhaltenen Fraktionen ist auf Grund von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als einheitlich anzusprechen. Wir haben dann weiter versucht, aus dem Reaktionsprodukt nach dem Auflösen in Äther den Iminoester mit wasserfreier Oxalsäure als Oxalat zu fällen, jedoch ohne Erfolg.

Um den Iminoester wenigstens indirekt nachzuweisen, haben wir schließlich durch das Reaktionsprodukt feuchte Luft gesaugt und wäßrige Salzsäure von bekanntem Gehalt vorgelegt. War die Iminostufe im Reaktionsprodukt, wenn auch nur zum Teil, enthalten, so mußte die Salzsäure das durch Hydrolyse entstehende Ammoniak aufnehmen (XVI → XVII, $R=CH_3$). Wir

[1]) Für leichte Spaltung der *Iminosäure* in *Kohlendioxyd* und *Aldehyd* hat mittlerweile Wieland überzeugende experimentelle Tatsachen beigebracht (vgl. a. a. O. S. 203).

Digitized by Google

konnten feststellen, daß sowohl beim Abdestillieren des Acetons als auch besonders beim *Durchleiten von Luft durch das restierende Öl eine sehr erhebliche Menge Ammoniak abgespalten wird.* Daß dieses Ammoniak wirklich durch Hydrolyse des Iminoesters entsteht, konnten wir dadurch zeigen, daß sich aus dem Reaktionsprodukt auch das andere Spaltstück des Iminoesters, der Brenztraubensäureester (XVII, R = CH_3) in Form seines Phenylhydrazons und seines p-Nitrophenylhydrazons gewinnen ließ. Da die bei der Oxydation erhaltene Menge des Reaktionsproduktes fast stets sehr stark hinter der angewandten Menge des Ausgangsmaterials zurückblieb, so haben wir auch den Braunsteinniederschlag untersucht. Nach dem Verreiben mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen der wäßrigen Lösung mit Äther ließen sich Brenztraubensäure und Essigsäure durch ihre Reaktionen nachweisen. Diese sind wohl durch die verseifende Wirkung des Alkalis, das dem Kaliumpermanganat entstammt, entstanden (XI—XII bzw. XIII—XIV).



Phenylamino-essigester. Das Reaktionsprodukt bildete zunächst ein dickes gelbliches Öl, von dem wir durch analoge Behandlung wie oben feststellen konnten, daß sich nur eine sehr kleine Menge Ammoniak abspalten läßt. Diese Beobachtung zugleich mit der Feststellung, daß nur etwa die Hälfte des in dem Öle vorhandenen Stickstoffs durch Kalilauge als Ammoniak entbunden wird, machte es wahrscheinlich, daß in dem Öl überhaupt nur eine sehr kleine Menge Iminoester vorhanden war.

Die weitere Untersuchung rechtfertigte diese Annahme. Denn nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator, gleichgültig, ob die basischen Anteile durch wasserfreie Oxalsäure zuvor entfernt waren, erstarrte das Reaktionsprodukt oftmals zu einem von Schmieren durchsetzten *Brei von Krystallen, für die ihre Schwerlöslichkeit in Äther charakteristisch war.* Leider blieb die Krystallisation auch bei wochenlangem Stehen manchmal aus, so daß wir uns erst in sehr zahlreichen Versuchen unter steter Variation der Versuchsbedingungen davon überzeugen mußten, daß

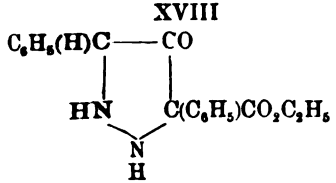
Digitized by Google

peinlichster Ausschluß von Feuchtigkeit für die Bildung der Krystalle unerläßliche Bedingung ist. Die ausgeschiedenen Krystalle, die sich durch Verreiben mit Äther von den beigemengten Schmieren befreien ließen, waren manchmal einheitlich, manchmal stellten sie aber ein Gemisch von zwei Körpern dar, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol oder Benzol trennen ließen. Das Hauptprodukt der Darstellung blieb fast stets der höhere bei 148° schmelzende der beiden Körper.

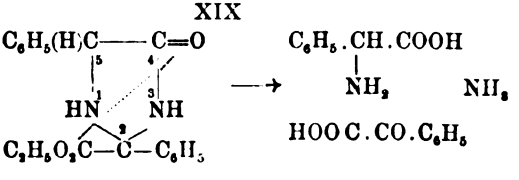
Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Körpers vom Schmelzp. 148° haben die Bruttoformel $C_{18}H_{18}O_3N_2$ ergeben. Berücksichtigt man, daß bei der subtilen Art der Oxydation das Gefüge der Phenylaminoessigsäure erhalten geblieben sein muß, so kann der neue Körper nur durch Zusammenlagerung von je 1 Mol. Aminoester und Iminoester unter Abspaltung von Alkohol entstanden sein. Diese Tatsachen kommen durch die Formeln XVIII und XIX zum Ausdruck. Von diesen wird der an sich wenig wahrscheinliche Pyrazolinring (XVIII) dadurch ausgeschlossen, daß beim Erhitzen mit Kalilauge nur die Hälfte des in dem Ester vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak — nicht als Hydrazin — abgespalten wird. Dagegen steht die Imidazolidonformel damit im besten Einklang. Sie wird übrigens noch durch folgende Reaktionen gestützt. Durch vorsichtige Verseifung mit Alkali erhält man die dem Ester XIX zugehörige Säure, die beim Schmelzen leicht Kohlensäure abspaltet. Durch längeres Erhitzen mit Alkali läßt sie sich in Ammoniak, Benzoylameisensäure und Phenylaminoessigsäure zerlegen. Die Benzoylameisensäure wurde als Phenylhydrazon, die Phenylaminoessigsäure als Chlorhydrat durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt charakterisiert.

Dadurch ist die Formel eines 2,5-Diphenyl-4-imidazolidon-2-carbonsäureäthylesters (XIX) *bewiesen.* Er kann nur auf dem

XVIII



XIX



schon erwähnten Wege entstanden sein. Die Frage allerdings,

Digitized by Google

ob zunächst die Anlagerungsreaktion und dann Ringschluß unter Abspaltung von Alkohol oder die umgekehrte Stufenfolge stattfindet, muß offen bleiben. Wir haben schließlich auch daran gedacht, daß der Iminophenylessigester zunächst der Hydrolyse in Ammoniak und Benzoylameisensäureester unterliegen könnte und daß dann sekundär aus diesen beiden Bestandteilen und Aminoester die Bildung des Imidazolidons zustande kommen könnte. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich, weil beim Einleiten von Ammoniak in eine Auflösung von Benzoylameisensäureester und Aminoester in Aceton oder Äther nur das Ammonsalz der Benzoylameisensäure zu gewinnen ist.

Für den zweiten Körper vom Schmelzp. 135° ergibt sich die Formel $C_{21}H_{22}O_3N_2$. Diese läßt unter Berücksichtigung ähnlicher Überlegungen wie oben, nur den Schluß zu, daß Amino- und Iminoester unter Aneinanderlagerung und Verkettung mit Aceton bei gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und Alkohol zusammengetreten sind. Eine der Möglichkeiten dafür wird durch Formel (XX) wiedergegeben, die zugleich der Tatsache Rechnung trägt, daß die Substanz beim Erhitzen mit Kalilauge kein Ammoniak und kein Aceton abspaltet. Auf einen exakten Konstitutionsbeweis haben wir verzichtet, da das Aceton am Aufbau mitbeteiligt ist und die Bedeutung des Körpers für das in der Arbeit gestellte Problem zurücktritt.

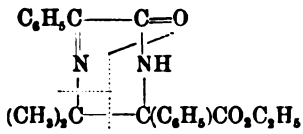
Die Existenz des Imidazolidonderivates kann als Beweis dafür angesprochen werden, daß die Oxydation des Phenylaminoessigesters über den Iminoester verläuft. Er ist nicht zu fassen, weil er sofort der Kondensation mit unverändertem Ausgangsmaterial unterliegt. Sicher wird auch ein geringer Teil dieser Reaktion durch Hydrolyse entzogen. Ihn haben wir durch das Phenylhydrazon als Benzoylameisensäureester festlegen können.

Man darf damit wohl zugleich auch als erwiesen erachten, daß die Oxydation der Aminosäuren ebenso wie die ihrer Ester über die Iminostufe verläuft. Die Möglichkeit, daß zunächst Oxydation (XVa), sekundär Wasserabspaltung zur Iminostufe erfolgt, ist von Knoop durch die Undurchführbarkeit seiner hübschen Aminosäuresynthese mit sekundären Aminen[1]) sehr unwahrscheinlich gemacht worden, soweit nicht schon chemische Gründe dagegen sprachen.

---

[1]) H. 148, 303 (1925).

Digitized by Google

XX 

Beschreibung der Versuche.

Apparatur und Arbeitsweise.[1])

Das für die folgenden Versuche benutzte Aceton wurde solange über Kaliumpermanganat destilliert, bis die Farbe bestehen blieb. Schließlich ließ man einige Stunden über Pottasche stehen und destillierte nochmals unter Feuchtigkeitsausschluß direkt in das zur Oxydation benutzte Gefäß.

Alle zur Ausführung der Versuche benutzten Gefäße wurden bei 100° und 14 mm im P_2O_5 trockenen Luftstrom einige Stunden getrocknet. Die Oxydation selbst wurde unter Rühren bei wechselnden Temperaturen in einem Rundkolben vorgenommen, der in einem Gummistopfen einen Rührer mit Quecksilberdichtung, ein bis auf den Boden reichendes Rohr, eine Vorrichtung zum Einwerfen des Permanganats ohne Zutritt von Feuchtigkeit und ein mit P_2O_5 gefülltes Chlorcalciumrohr trug. Dadurch ließ sich während des ganzen Versuchs der Zutritt von feuchter Luft ausschließen. Um während der Reaktion gebildetes Wasser zu binden, wurde geglühtes Natriumsulfat zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wurde durch das bis auf den Boden reichende Rohr auf ein in einem Vorstoß befindliches Filter gesaugt und in einem verschlossenen Fraktionierkolben aufgefangen. Schließlich wurde das Aceton unter guter Kühlung der Vorlage auf − 20° im trockenen Luftstrom im Vakuum abdestilliert.

Oxydation von Benzhydrylamin.

5 g Benzhydrylamin in 200 ccm Aceton wurden bei 0° tropfenweise mit 3 g Kaliumpermanganat in 375 ccm Aceton innerhalb 11 Stunden versetzt. Dann ließ man so lange stehen, bis die über dem Braunstein stehende Flüssigkeit vollständig entfärbt war (2 Tage). Dann arbeitete man, wie oben beschrieben, auf und erhielt schließlich als Rückstand ein Öl, das sich beim Stehen bei − 20° über Nacht unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Krystallen zersetzte. Man verfuhr deshalb bei Wiederholung des Versuches so, daß nach dem Abdestillieren des Acetons noch 2 Stunden im P_2O_5 trockenem Luftstrom bei 0,2—0,5 mm bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. Vom restierenden Öl wurde eine gewogene Menge mit Natronlauge im Kjeldahlapparat zersetzt und das Ammoniak in $^n/_{10}$-Salzsäure aufgefangen.

[1]) Die Einzelheiten vgl. Dissertation.

Digitized by Google

0,2022 g Subst. verbrauchten 10,5 ccm $^n/_{10}$-HCl; 0,1480 g Subst. verbrauchten 7,5 ccm.

$C_{13}H_{11}N$ Ber. N 7,7 Gef. N 7,34, 7,1.

Die bei längerem Stehen des Öls abgeschiedenen Krystalle wurden durch Überführen in das Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 137° als Benzophenon identifiziert.

Oxydation von Aminofluoren.

Der Körper wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von J. Schmidt[1]) hergestellt, jedoch konnte der Schmelzp. von 53—55° nicht erreicht werden, vielmehr blieb er auch nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther unverändert 61—63°. Mit diesem Produkt wurden alle Oxydationen durchgeführt. Die hochschmelzende Form vom Schmelzp. 123° konnte überhaupt nicht erhalten werden.[2]) Zu beachten ist ferner, daß die Darstellung des Aminofluorens aus dem rohen Chlorhydrat möglichst rasch zu erfolgen hat, weil sich dieses bei mehrtägigem Stehen verändert, wie im Anhang zu dieser Abhandlung beschrieben werden soll.

Zu 2 g Aminofluoren und 30 g geglühtem Natriumsulfat in 50 ccm Aceton wurden bei 0° innerhalb $1^1/_2$ Stunden allmählich 1,36 g Permanganat zugefügt. Nach Beendigung der Oxydation wurde das abfiltrierte Aceton bis auf 200 ccm abgedampft und durch Zugabe von 3 g Pikrinsäure in 30 ccm Aceton ein in schönen Nadeln krystallisierendes Pikrat gefällt. Dieses wurde bei 0° mit Ammoniak mehrmals in einer Reibschale verrieben, filtriert und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis dieses farblos ablief. Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus 2 Teilen Alkohol und 3 Teilen Ligroin schmolz das freie Imin bei 123 bis 124°. Mischschmelzpunkt mit Iminofluoren blieb unverändert. Ausbeute 0,8 g.

Oxydation des Alaninesters.

32 g Alaninäthylester und 30 g Natriumsulfat in 600 ccm Aceton wurden unter allmählicher Zugabe von 31,6 g Permanganat oxydiert (innerhalb 5 Tagen). Beim Abdestillieren des Acetons war vor die Pumpe $^n/_5$-Salzsäure vorgelegt, um entweichendes Ammoniak zu binden. Im überdestillierten Aceton noch gelöstes Ammoniak wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure ebenfalls quantitativ bestimmt (a).

[1]) B. **41**, 1243 (1908).

[2]) Vgl. hierzu Kuhn, B. 58, 1432 (1925).

Digitized by Google

Durch das restierende Öl (14 g) wurde 53 Stunden ein ungetrockneter Luftstrom gesaugt und entweichendes Ammoniak wie oben gebunden (b).

Es wurden verbraucht: a) 68,8 ccm $^n/_5$-HCl; b) 203,5 ccm $^n/_5$-HCl.

Ber. $C_5H_9O_2N$ 607 ccm für 14 g.

Der ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit wasserfreier Oxalsäure in Äther gefällt, bis das Ausfallende anfing, schmierig zu werden, dann wurde filtriert und das Filtrat zur Entfernung der Oxalsäure mit ganz wenig Wasser durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherschicht wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser digeriert und das Ungelöste wieder in Äther aufgenommen. Aus der wäßrigen Schicht wurde mit Phenylhydrazin in Eisessig ein nach einiger Zeit sich krystallin abscheidendes Hydrazon gefällt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 117—118° schmolz. Mischschmelzpunkt mit Brenztraubensäureester-phenylhydrazon unverändert.

In einem zweiten Versuch wurden 8 g Alaninester wie oben oxydiert. Das hellgelbe Öl (3,5 g) fing beim Trocknen im Vakuum unter Gasentwicklung (Ammoniak?) zu schäumen an. Es wurde dann in Wasser gelöst und mit p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Das ausfallende Hydrazon hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 188°.

5,300 g Subst.: 0,7575 ccm N (10°, 732 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N_3$ Ber. N 16,7 Gef. N 16,63.

Im Braunsteinniederschlag ließ sich nach dem Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure und Brenztraubensäure durch die charakteristischen Reaktionen nachweisen.

Oxydation von Phenylaminoessigsäure-äthylester.[1])

5 g Phenylaminoessigester und 20 g Natriumsulfat in 540 ccm Aceton werden bei 5—10° unter allmählichem Zusatz von 3,2 g Permanganat oxydiert. Nach 11 Stunden ist die Oxydation beendet. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 4 g Öl, die mit Äther herausgespült werden. Beim langsamen Verdunsten der Ätherlösung im Exsiccator erstarrt das verblei-

[1]) Genauere Beschreibung Beuschel, a. a. O.

Digitized by Google

bende Öl nach 24 Stunden zum Teil. Ist das nicht der Fall, so war bei der Ausführung des Versuchs die Feuchtigkeit nicht genügend ausgeschlossen. Dies zeigte sich bei Versuchen, die absichtlich nicht bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt waren. Nach einigen Tagen werden die von Schmieren durchsetzten Krystalle mit Äther verrieben und abgesaugt. Nochmaliges Abdunsten und längeres Stehen im Exsiccator erhöht die Ausbeute. Diese ist wechselnd wie die Natur des ausfallenden Körpers. Im allgemeinen krystallisieren zuerst Nadeln vom Schmelzp. 148—149°, manchmal auch Plättchen vom Schmelzp. 134—135°; spätere Fraktionen sind im allgemeinen ein Gemisch der beiden Körper. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und schließlich aus Essigester oder Benzol lassen sie sich voneinander trennen. Ausbeute: Schmelzp. 135°: 0,1—0,7 g, Schmelzp. 148°: 0,2—1,2 g.

I. Substanz vom Schmelzp. 135° (XX): Der in rechteckigen Plättchen krystallisierende Körper löst sich sehr leicht in Chloroform, Acetylentetrachlorid, Dichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, leicht in Essigester, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther; er ist unlöslich in Wasser und Petroläther. Bei längerem Erhitzen mit Natronlauge spaltet er kein Ammoniak ab.

5,762 mg Subst.: 15,214 mg CO_2, 3,218 mg CO_2, 3,218 mg H_2O. — 2,346 mg Subst.: 0,1617 ccm N (14°, 754 mm). — Mikromolgew.-Best. nach Rast: 0,983 mg Subst.: 4,163 mg Campfer, $\Delta = 27°$.

$C_{21}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 72,0	H 6,3	N 8,0	Mol.-Gew. 350	
	Gef. „ 72,01	„ 6,25	„ 8,12	„	350.

II. 2,5-Diphenyl-4-Imidazolidon-2Carbonsäureäthylester (XIX). Die Nadeln zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Körper vom Schmelzp. 135°, nur in Benzol ist er etwas schwerer löslich. Zur Analyse wurde mehrmals aus Alkohol und schließlich aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 148—149°.

4,890 mg Subst.: 12,515 mg CO_2, 2,600 mg H_2O; Mikrokjeldahl: 4,873 mg Subst. verbrauchten 2,227 ccm $^n/_{70}$-HCl. — Molgewichtsbest. (kryosk.). — 0,1555 g Subst.: 14,5 g Naphtalin, $\Delta = 0{,}240°$.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$	Ber. C 69,7	H 5,8	N 9,0	Mol.-Gew. 310	
	Gef. „ 69,81	„ 5,95	„ 9,14	„	308.

2,5-Diphenyl-4-Imidazolidon-2-carbonsäure. 1 g

Digitized by Google

Ester wird in der Hitze in möglichst wenig verdünnter Natronlauge gelöst und nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure neutralisiert. Der ausgefallene schon sehr reine Körper wurde einmal aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 181° unter Gasentwicklung und Gelbfärbung. Ausbeute theor. Die in Nadeln krystallisierende Säure ist leicht löslich in Methylalkohol, mäßig in Essigester und Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroläther und Chloroform.

4,442 mg Subst.: 11,125 mg CO_2, 2,064 mg H_2O. — 6,226 mg Subst.: 0,523 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 68,1	H 5,0	N 9,9
	Gef. „ 68,32	„ 5,19	„ 9,81.

Titration: Die Säure wurde in ganz wenig Alkohol in der Hitze gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit $^n/_{10}$-NaOH und Methylrot titriert.

0,1500 g Subst. verbrauchten 5,05 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Ber. 5,31.

Aufspaltung des Imidazolonesters durch Natronlauge.

Quant.-Best. des abspaltbaren Ammoniaks: Die Substanz wurde mit einem großen Überschuß von Natronlauge übergossen und im Mikrokjeldahl das Ammoniak abdestilliert.

4,778 mg Subst. verbrauchten 1,13 ccm $^n/_{70}$-NaOH.

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ Ber. $1NH_3$: 5,5 Gef. 5,72.

Prüfung auf Hydrazin: Aus 0,2 g Substanz wurde das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen, dann zum Teil eingedampft und mit ammoniakalischer Silberlösung auf Hydrazin geprüft. Abscheidung von Silber trat nicht ein.

Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte: 0,3 g Subst. wurden mit etwa 8fachem Überschuß von $^n/_5$-Natronlauge so lange gekocht, bis die entbundene Menge Ammoniak etwa der berechneten entsprach. Dies wurde durch vorgelegte Salzsäure bekannten Gehalts festgestellt (3 Stunden). Nach der Unterbrechung wurde das Destillationsgefäß abgekühlt und die Natronlauge mit Eisessig neutralisiert. Der ausfallende Niederschlag (0,08 g) ist nur in Wasser etwas löslich. Zur Reinigung wurde er in verdünnter Salzsäure gelöst und mit konz. Natriumacetatlösung wieder gefällt. Nach dreimaligem Umfällen schmolz er bei 265°, beim Mischen mit Phenylaminoessigsäure blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Das Filtrat wurde mit Phenylhydrazin in Essigsäure behandelt; nach eintägigem Stehen schied sich ein allmählich krystallin werdender Niederschlag ab, der aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Das Hydrazon schmolz dann bei raschem Erhitzen bei 160°; Mischschmelzpunkt mit dem Hydrazon der Benzoylameisensäure blieb unverändert (0,05 g).

Digitized by Google

Benzoylameisensäure-äthylester.

In einem Versuch wurden die aus 25 g Phenylamino-essigester nicht krystallisierenden Rückstände (etwa 8 g) in 80 Proc. Essigsäure gelöst und mit 5 g Phenylhydrazin versetzt. Man erhielt 1,1 g eines Hydrazons, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 94° schmolz.

4,715 mg Subst.: 12,378 mg CO_2, 2,589 mg H_2O. — 5,911 mg Subst.: 0,533 ccm N (12°, 751 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 71,70	H 6,0	N 10,4
	Gef. „ 71,63	„ 6,14	„ 10,67.

Versuch zur Synthese des Diphenyl-imidazolidoncarbonsäureesters.

0,5 g Phenylaminoessigester wurde in Äther (oder Aceton) gelöst und nach Einleiten von trockenem Ammoniak 0,5 g Benzoylameisensäureäthylester zugegeben. Der ausfallende weiße Körper wurde aus Alkohol–Äther umkrystallisiert. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Er schmilzt bei 140—141°. Der gleiche Körper entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die Ätherlösung von Benzoylameisensäureäthylester.

0,1831 g Subst.: 0,3860 g CO_2, 0,0902 g H_2O. — 6,125 mg Subst.: 0,420 ccm N (17°, 759 mm).

$C_9H_9O_3N$	Ber. C 57,5	H 5,4	N 8,4
	Gef. „ 57,51	„ 5,51	„ 8,06.

Anhang.

Über ein Radikal aus 9-Aminofluoren.

J. Schmidt hat bei der Darstellung der beiden Formen des 9-Aminofluorens die Beobachtung gemacht, daß dieses häufig durch eine grüne Substanz verunreinigt ist, die im übrigen die Analysenwerte nicht beeinträchtigt. Wir haben in Übereinstimmung mit Kuhn[1]) festgestellt, daß nur eine Form des Aminofluorens entsteht, die bei 61 - 63° schmilzt. Wir haben weiter gefunden, daß die grüne Verunreinigung des Aminofluorens nur auftritt, wenn man die Rohbase bei der Darstellung längere Zeit der Einwirkung der Luft aussetzt. Unser Interesse erregte dieses Nebenprodukt dadurch, daß die grüne Farbe des verunreinigten Aminofluorens nur in heißen Lösungen auftrat, dagegen in der Kälte wieder verschwand.

[1]) B. 58, 1432 (1925).

Digitized by Google

Wir haben deshalb die feuchte Rohbase etwa 14 Tage der Einwirkung der Luft ausgesetzt, wobei sie sich unter Ammoniakspaltung veränderte. Durch Ausziehen des so erhaltenen Produktes mit verschiedenen Lösungsmitteln erhält man schließlich einen durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichneten Körper, dessen Lösungen in der Kälte schwach grüne, in der Hitze eine tiefgrüne Farbe besitzen. Seine Zusammensetzung, die mit der Abspaltung von Ammoniak aus Aminofluoren übereinstimmt, entspricht der Formel $(C_{26}H_{18}N)_2$ oder $(C_{26}H_{16}N)_2$. Zwischen ihnen ließ sich vorläufig noch nicht unterscheiden, weil die Elementaranalyse wegen enormer Schwerverbrennlichkeit Schwierigkeiten gemacht hat. Mit Sicherheit läßt sich über die Konstitution des neuen Körpers nur aussagen, daß sich ein Komplex aus 2 Molekülen Aminofluoren durch Austritt von einem Molekül Ammoniak gebildet hat, der in dimolekularer Form vorliegt. Daß dieses dimolekulare Produkt unter *Bildung von Radikalen* dissoziiert, stützen wir darauf, daß die Lösungen der Substanz dem Beerschen Gesetz nicht gehorchen, daß sie beim Stehen sich zersetzen und auch sonst für Radikale typische Reaktionen zeigen. So entfärben sie sich z. B. durch Brom, durch Phenylhydrazin und durch α,α-Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl. Alle weiteren theoretischen Erörterungen über die Art des Radikals und seine Konstitution möchten wir verschieben, bis wir sie auf ganz sichere Grundlagen stellen können.

Wir veröffentlichen die bis jetzt erhaltenen Resultate nur, weil wir die Arbeit aus äußern Gründen auf einige Zeit unterbrechen müssen und auch von anderer Seite Versuche über Aminofluoren im Gange sind.

Beschreibung der Versuche.

Das durch Reduktion von Fluorenonoxim erhaltene Chlorhydrat des Aminofluorens wurde mit Ammoniak zersetzt und die so erhaltene Rohbase etwa 14 Tage an der Luft stehen und trocknen lassen. Die allmählich eintretende Zersetzung gab sich durch starken Ammoniakgeruch zu erkennen, ferner hatten sich die Lösungsverhältnisse völlig verändert, die Lösungen hatten in der Siedehitze eine sattgrüne Farbe, die in der Kälte wieder verschwand.

13 g des so erhaltenen Produktes wurde mit Alkohol im

Digitized by Google

Mörser verrieben, wobei nur eine geringe Menge in Lösung ging. Mit dem Ungelösten wurde dasselbe Verfahren mehrmals mit Chloroform und schließlich mit Petroläther wiederholt, bis etwa noch 1,9 g zurückblieben. Von diesem Rückstand wurden 0,9 g mit 400 ccm Benzol einige Zeit zum Sieden erhitzt und die tiefgrüne Lösung durch ein mit Dampf geheiztes Faltenfilter in 600 ccm Ligroin von 0° filtriert. Nach einiger Zeit kam die Substanz in hellgelben prismatischen Krystallen heraus, die abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen wurden. Mit dem ungelösten Rückstand wurde dasselbe Verfahren wiederholt.

Die Krystalle schmelzen bei 215° unter Zersetzung, sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte sehr schwer, in der Hitze etwas leichter löslich. Heiße Lösungen in Benzol, Chloroform, Toluol oder Nitrobenzol zeigen eine sattgrüne Farbe, die beim Abkühlen wieder verschwindet; durch erneutes Erwärmen kehrt sie zurück. Die Lösungen des Radikals zersetzen sich beim Stehen über Nacht; die grüne Farbe kehrt dann auch durch Erwärmen nicht mehr zurück. Die grünen Lösungen werden ferner durch Einwirkung von Phenylhydrazin sowie durch α,α-Diphenyl-trinitrophenylhydrazyl entfärbt. Setzt man zur heißen Lösung in Chloroform etwas Brom, so tritt Entfärbung unter Abscheidung eines unlöslichen Bromkörpers ein, der aber bei der Einwirkung von Kupferpulver die grünen Radikallösungen nicht mehr zurückliefert.

2,179, 2,747, 1,559 mg Subst.: 7,275, 9,098, 5,177 mg CO_2, 1,034, 1,350, 0,778 mg H_2O. — 2,902 mg Subst.: 0,114 ccm N (22°, 746 mm).

$(C_{26}H_{18}N_2)_2$	Ber. C 90,66	H 5,26	N 4,07
$(C_{26}H_{16}N_2)_2$	„ „ 91,18	„ 4,74	„ 4,09
	Gef. „ 91,3, 90,33, 90,5	„ 5,3, 5,49, 5,58	„ 4,46.

Digitized by Google

Über eine neue Erklärung der cis-trans-Isomerie der Platosalze;

von *Hans Reihlen* und *K. Th. Nestle.*[1])

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 22. Februar 1926.)

Im Jahre 1893 veröffentlichte Alfred Werner unter dem anspruchslosen Titel „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen“[2]) die Arbeit, auf der unsere heutigen Vorstellungen vom Wesen der Komplexsalze beruhen. Der Grundgedanke ist dabei, daß die unendliche Mannigfaltigkeit der Metallammoniakverbindungen nicht auf einer Verschiedenartigkeit der *Bindung* der einzelnen Ammoniakmoleküle untereinander, sondern auf einer Verschiedenartigkeit ihrer *Lagerung* im Raum ohne gegenseitige Bindung zurückzuführen sei. Die Vorstellung, die Werner dort an Kobalt und Platin für die koordinativ 6 wertigen Verbindungen abgeleitet hat — das Oktaederschema — hat sich in den letzten 30 Jahren in ungezählten Fällen und auch an den Elementen bewährt, von denen damals noch keine Komplexsalze bekannt waren. Die dort entwickelte Stereochemie des koordinativ 4-wertigen Platins hat sich dagegen auf kein anderes Element übertragen lassen. Die Platoverbindungen vom Typus $PtCl_2(NH_3)_2$ treten in zwei Formen auf, die beide Nichtelektrolyte sind, sich aber im übrigen scharf unterscheiden. Die eine leichter lösliche, reaktionsfähigere und dunkler gefärbte Form entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatochlorid, die andere reaktionsträge, schwerer lösliche und heller gefärbte Form entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Tetrammin-platochlorid. Werner hat nun gezeigt, daß sich die weiteren Umsetzungen dieser beiden Formen widerspruchslos erklären lassen, wenn man annimmt, daß die 4 Liganden um das Platin in einer Ebene liegen, und daß die

[1]) Aus der Dissertation des Dipl. Ing. Nestle, Karlsruhe 1926.

[2]) Z. a. Chem. 3, 267 (1893).

Digitized by Google

leichter lösliche Form diejenige ist, in der die beiden Ammoniakmoleküle benachbart, die schwerer lösliche die, in der sie diagonal zueinander stehen. Die beiden Formen stehen demnach im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinander.

cis-Form, leichter löslich, dunkelgelb

trans-Form, schwer löslich, blaßgelb

Werners Beweisführung wäre auch heute noch unangreifbar[1]), wenn nicht inzwischen Waldens berühmte Entdeckung alle auf unmittelbarer Substitution beruhenden Konfigurationsbeweise entwertet hätte. In späteren Jahren, nachdem für eine Reihe von koordinativ 4-wertigen Elementen die tetraedrische Lagerung der Liganden durch die Darstellung optisch aktiver Verbindungen streng bewiesen worden war, hat Werner selbst das Platin als einen ungeklärten Sonderfall betrachtet und an die Spitze seines Systems den Gedanken gestellt, daß die Valenzkraft gleichmäßig nach allen Seiten des Raums wirke. Nimmt man an, daß auch beim Platin die 4 Liganden tetraedrisch um das Zentralatom verteilt sind, so bleibt zur Erklärung der Isomerie nur eine Möglichkeit übrig, die einer Polymerie. Wir haben uns entschlossen, diese Möglichkeit durch Molekulargewichtsbestimmungen zu prüfen.

Die dazu geeigneten Verbindungen mußten, wenn den Resultaten volle Beweiskraft zukommen sollte, folgende Bedingungen erfüllen:

Erstens durften sich die beiden Formen nicht ineinander umlagern, wie dies die Verbindungen von Schwefel- und Selenbasen mit Platochlorid sehr leicht tun.[2])

Zweitens durften sie durch das Lösungsmittel nicht ver-

---

[1]) Vorausgesetzt, daß beim Kochen von *trans*-$[PtPyr_2(NH_3)_2]Cl_2$ mit konzentrierter HCl tatsächlich nur ein Gemisch von *trans*-$[PtPyr_2Cl_2]$ und $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und nicht eine neue, mehrkernige Verbindung entsteht, die sowohl Pyridin, als auch Ammoniak in einem Molekül enthält. Der analytische und mikroskopische Befund scheint uns Zweifel in dieser Beziehung zu rechtfertigen. Ein strenger Beweis für eine der beiden Möglichkeiten wird aber bei derartig schwerlöslichen, indifferenten mikrokrystallinen und unschmelzbaren Körpern kaum zu führen sein.

[2]) Fritzmann, Z. a. Ch. 73, 239 (1912).

Digitized by Google

ändert werden, was ebenfalls sehr oft der Fall ist. So geht das *trans*-Dichloro-diammin-platin in Wasser teilweise in Chloro-aquo-diammin-plato-chlorid

$$[PtCl_2(NH_3)_2] + H_2O = [PtH_2O(NH_3)_2Cl]Cl$$

über.

Drittens mußten alle Tetrammin-plato-Salze, z. B. $[Pt(NH_3)_2 Pyr_2]Cl_2$, bei denen diese Isomerie bekanntlich auch auftritt, ausscheiden, weil hier der Dissoziationsgrad das Resultat entscheidend beeinflussen konnte.

Nehmen wir an, die *cis*-Form sei $[Pt(NH_3)_2Pyr_2]Cl_2$, die *trans*-Form aber das Dimere $[Pt_2(NH_3)_4Pyr_4]Cl_4$ und beide zerfallen bei der verhältnismäßig hohen Konzentration der Lösung, wie sie für die Bestimmung der Teilchenzahl von Körpern mit so hohem Molekulargewicht nun einmal notwendig ist, in der Weise, daß

$$[Pt(NH_3)_2(Pyr_2)]Cl^+ + Cl' \quad \text{und} \quad [Pt_2(NH_3)_4(Pyr)_4]Cl + 3\,Cl'$$

entstehen, so wäre in beiden Fällen die Teilchenzahl für gleiche Mengen und damit das scheinbare Molekulargewicht gleich.

Wir mußten uns also von vornherein auf die Di-acido-diammin-Verbindungen beschränken, und suchten nach einem geeigneten Lösungsmittel für das *cis*- und *trans*-Dichloro-diammin-platin. Ein solches fanden wir schließlich im flüssigen Ammoniak.

Für unsere Zwecke erschien es freilich zunächst denkbar ungeeignet. Ungeeignet deshalb, weil diese Verbindungen schon gegen wäßriges Ammoniak nicht beständig sind und darin in Tetrammin-plato-chlorid übergehen, eine Reaktion, die für jeden Komplexchemiker durchaus selbstverständlich ist.

Wir beobachteten aber, daß die Reaktion in wasserfreiem Ammoniak bei Zimmertemperatur in der Bombe recht langsam vor sich geht, so daß es nicht ausgeschlossen erschien, bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks — also zwischen $-78°$ und $-33°$ — die Dichloroverbindungen als solche längere Zeit unverändert in Lösung zu halten.

Die entsprechende Di-bromo- und Di-jodoverbindung reagieren viel schneller mit Ammoniak, so daß es nicht möglich war, Molekulargewichtsbestimmungen auch an diesen Körpern durchzuführen.

Ungünstig ist ferner, daß die Konstanten der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung des Ammoniaks infolge seiner ganz außerordentlich hohen Schmelz- und Verdampfungs-

Digitized by Google

wärme und seines niedrigen Schmelz- und Siedepunktes klein sind. Rechnet man noch dazu, daß das Ammoniak sehr hygroskopisch ist, daß Salze in flüssigem Ammoniak sehr häufig assoziiert sind, und daß das Molekulargewicht der in Betracht kommenden Verbindungen sehr hoch ist, so hat man in diesem Fall eine ungewöhnliche Häufung von Schwierigkeiten.

Diesen Schwierigkeiten stehen aber eine Reihe von Vorteilen gegenüber, deren wichtigster folgender ist:

Die ganze Untersuchung konnte in einer geschlossenen Apparatur, wie sie Stock, Biltz, Hüttig u. a. bei ihren Untersuchungen verwendet haben, durchgeführt werden. Jede Veränderung, die die Platinverbindungen durch die Behandlung mit Ammoniak erfuhren, mußte sich mit völliger Sicherheit dadurch zu erkennen geben, daß weniger Ammoniak zurückgewonnen wurde als angewandt war und daß nach dem Abdampfen des Ammoniaks die neue Verbindung beim Erwärmen eine andere höhere Ammoniaktension zeigen mußte, als das Ausgangsmaterial. Von dieser Kontrollmöglichkeit haben wir ausgiebig Gebrauch gemacht und zahlreiche Messungen zeigten, daß auch bei stundenlanger Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei Atmosphärendruck, also — 33,5°, die beiden Platinverbindungen keine meßbaren Mengen von Ammoniak aufnahmen. Um sicher zu sein, daß nicht etwa eine teilweise Umlagerung der *trans*- in die *cis*-Form oder umgekehrt stattgefunden hatte, wurde nach jedem Versuch die Löslichkeit des Rückstandes in Wasser bestimmt und dieser außerdem unterm Polarisationsmikroskop untersucht. Da der Auslöschungswinkel für die *cis*-Form 25° und für die *trans*-Form 90° beträgt, war der Nachweis der Einheitlichkeit des Rückstandes und seiner Identität mit dem Ausgangsmaterial leicht zu führen.

Schließlich ist bei Lösungsmitteln mit hohem Dampfdruck nicht notwendig zur Bestimmung des Molekulargewichts Siedepunkts- bzw. Gefrierpunktsveränderungen festzustellen. Man kann ebensogut die Dampfspannung der Lösung bei einer bestimmten Temperatur messen, wozu wiederum die Stocksche Apparatur das denkbar geeignetste Gerät ist. Es gilt dabei die Gleichung: $M = 17 \cdot \text{Konz.} \cdot \frac{p}{\Delta p}$, wo M das gesuchte Molekulargewicht, p den Dampfdruck des Lösungsmittels, Δp die

Digitized by Google

Dampfdruckerniedrigung durch den gelösten Stoff bei derselben Temperatur und Konz. g Substanz in 100 g Lösungsmittel bedeutet.

Schwierig war nur die Temperaturmessung, denn sie mußte mit außerordentlicher Genauigkeit erfolgen, weil in der Nähe des Siedepunkts eine Temperaturveränderung von 1° die Dampfspannung des Ammoniaks um 40 mm ändert. Wir versuchten die Temperaturmessung zuerst auf elektrischem Wege, hatten damit aber große Schwierigkeiten, namentlich weil es uns nicht gelingen wollte, die Temperatur wenigstens auf $^1/_{10}{}^0$ längere Zeit konstant zu halten.[1]) Da erschien eine kleine Arbeit von Stock und Pohland[2]) über Molekulargewichtsbestimmungen in flüssigem Ammoniak. Auch Stock, den der eine von uns daraufhin aufgesucht hat und der ihm in liebenswürdigster Weise seine Erfahrungen mitteilte, betrachtete das Konstanthalten der Temperatur als das Schwierigste der ganzen Untersuchung. Er hat sie schließlich behoben, einerseits durch die Anwendung eines komplizierten Intensivrührwerks, und andererseits dadurch, daß er nicht den absoluten Dampfdruck der Lösung bei der Temperatur des Kältebads, sondern die Differenz zwischen dem Dampfdruck der Lösung und reinem Ammoniak, das sich im gleichen Kältebad befand, maß. Bei dieser Arbeitsweise spielen Temperaturschwankungen des Kältebades von ein paar Zehntel Grad keine Rolle. Wir haben darauf die Stocksche Apparatur nachgebaut[3]), nur haben wir das mechanisch gerührte Äther–Kohlensäurebad ersetzt durch ein Bad von flüssigem Ammoniak, das sich in einem Dewargefäß befand, und das Rührwerk durch einen kräftigen Ammoniakstrom, der vorher eine Waschflasche mit flüssigem Ammoniak passierte und dadurch gleichmäßig vorgekühlt war. Es gelang uns so die Temperatur während einer halben Stunde auf $^1/_{100}{}^0$ und für viele Stunden auf $^1/_{10}{}^0$ konstant zu halten.

Zur Temperaturmessung verwandten wir nunmehr ein Stocksches Ammoniakthermometer mit Spiegelglasskala. In dem hier in Betracht kommenden Temperaturbereich ent-

[1]) Was uns später gelang, siehe unten.

[2]) B. 58, 657 (1925).

[3]) Statt der Quecksilberventile verwandten wir Glashähne, wie Hüttig in seinem Tensimeter, was bei Ammoniak unbedenklich ist.

Digitized by Google

spricht $^1/_{100}{}^0$ einer Verschiebung der Quecksilbersäule um etwa 0,4 mm.

Nachdem das Problem der Konstanthaltung und Messung der Temperatur so befriedigend gelöst war, konnten wir auch zur Messung der absoluten Dampfspannung statt zur Messung von Dampfspannungsdifferenzen zurückkehren.

Unser Apparat entsprach ganz einem Beckmann-Apparat mit magnetischem Rührer und Einwurfvorrichtung für die Substanz. Die Schliffe wurden mit Quecksilber überschichtet.

Diese Methode bietet im Prinzip keinen Vorteil, dennoch war sie für uns aus folgendem Grund wertvoll:

Es ist klar, daß die Tensionsmessungen — bei den hohen Molekulargewichten der Platinverbindungen handelt es sich um Druckdifferenzen von nur 1—4 mm — vollkommen falsch werden müssen, sobald die geringste Menge Luft in die Apparatur eindringt.

Bei Differentialmessungen kann dabei ebensogut ein zu hohes, wie ein zu niederes Molekulargewicht vorgetäuscht werden oder auch eine zufällige Fehlerkompensation eintreten. Bei der Messung des absoluten Dampfdrucks kann dagegen etwa eingedrungene Luft nur im Sinn einer Drucksteigerung wirken und muß sich dadurch zu erkennen geben, daß die verschiedenen Ablesungen eines Versuchs einen Gang zeigen, der der Beobachtung nicht entgehen kann. Darin liegt für den kritischen Experimentator eine wohltuende Beruhigung.

Tatsächlich erzielten wir mit beiden Apparaturen innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Resultate. Die Stocksche Apparatur ist aber bequemer abzulesen und leichter abzudichten.

Als Probesubstanz verwandten wir, wie Stock, Harnstoff und fanden bei einer Reihe von Bestimmungen bei wechselnder Konzentration ausnahmslos die gleichen Werte wie dieser. Die *cis*-Verbindung des Dichloro-diammin-platins ergab in vier voneinander unabhängigen Messungen die Werte:

Konz.	3,7	5,8	6,1	7,3
Druckdiff. in mm .	1,3	1,8	2,2	2,5
Mol.-Gew.	280	308	270	292

Im Mittel somit . . 285, ber.: 300,2.

Man sieht daraus, daß die *cis*-Verbindung in flüssigem Am-

Digitized by Google

moniak nicht assoziiert ist. Da nun — schon Werner weist darauf nachdrücklichst hin — zwar die *cis*-Verbindungen dieser Gruppe gelegentlich zu Assoziationen und Anlagerungen neigen, die *trans*-Verbindungen aber nicht, war auch die letzte der voraussehbaren Fehlerquellen vermieden. Die *trans*-Verbindung ergab die Werte:

Konz.	6,7	9,2	9,5
Druckdiff. in mm .	1,4	1,9	2,2
Mol.-Gew.	619	619	626
Im Mittel somit . .	620.		

Schließlich haben wir noch in der etwas abgeänderten Differentialapparatur Dampfspannungen an Lösungen von *cis*- und *trans*-Salz gleicher Konzentration unmittelbar gegeneinander gemessen und als Differenz — wie zu erwarten war — die Hälfte des für die *cis*-Verbindung allein berechneten Wertes gefunden. *Die trans-Verbindung ist also das Dimere der cis-Verbindung, und die Isomerie der Platosamminverbindungen gehört in das Kapitel der Polymerie.* Wir glauben auch, daß man für die Platochlorid-ammin-verbindungen[1]) die verschiedenartigen Umsetzungen der beiden Formen richtig auf den Ausdruck bringt, wenn man sagt:

Die monomolekularen Verbindungen entstehen stets dann, wenn Umsetzungen schon durch milde Einwirkungen zu erzielen sind, die dimolekularen dagegen, wenn hohe Temperaturen oder kochende Säuren angewandt werden.

Selbstverständlich können diese Molekulargewichtsbestimmungen nicht beweisen, daß die Annahme der ebenen Lagerung falsch ist, denn es ist immer noch möglich, daß die *trans*-Form des Dichlor-diammin-platins ein Polymeres und gleichzeitig ein Stereoisomeres der *cis*-Form ist. Wahrscheinlich ist diese Annahme aber nicht. Ein exakter Gegenbeweis kann unserer Ansicht nach nur durch die Darstellung optisch aktiver Platoverbindungen geführt werden.

Die Notgemeinschaft, die schon diese Arbeit reichlich unterstützt hat, hat uns zur Fortsetzung der Untersuchungen im angedeuteten Sinn soviel Platin zur Verfügung gestellt, daß wir sie mit einiger Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen können.

[1]) Für die S- und Se-Verbindungen gilt das Umgekehrte mit gleicher Regelmäßigkeit.

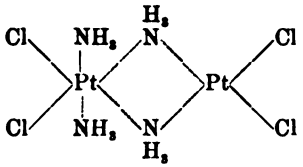
Digitized by Google

Für das Zustandekommen eines solchen dimeren Moleküls gibt es zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten. Entweder handelt es sich um eine einfache Polymerisation, d. h. die Gesamtkraftfelder zweier Moleküle sättigen sich gegenseitig ab, oder aber ein ganz bestimmter Teil des einen Moleküls lagert sich an einer ganz bestimmten Stelle des zweiten Moleküls an und es entsteht so eine zweikernige Verbindung mit einer oder mehreren Brückenbindungen. Es ist einleuchtend, daß nur die zweite Auffassung das völlig verschiedenartige Verhalten der beiden Körper bei Substitutionsreaktionen erklären kann, so daß wir nur die Frage nach dem Zustandekommen des zweikernigen Komplexes zu diskutieren haben.

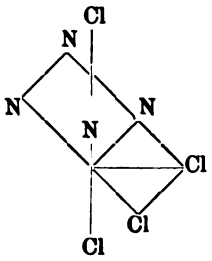
Zunächt erinnern wir uns daran, daß die sogenannte *cis-trans*-Isomerie beim zweiwertigen Platin nicht auf die hier untersuchten Nichtelektrolyte vom Typus $Pt(NH_3)_2Cl_2$ beschränkt ist, sondern ebenso bei den Tetramminsalzen vom Typus $[NH_3)_2PtPyr_2]Cl_2$ auftritt, und daß an dem genetischen Zusammenhang der beiden Typen kein Zweifel bestehen kann.

Daraus geht, wenn auch hier die Isomerie auf einer Polymerie beruht, mit völliger Sicherheit hervor, daß die zweikernige Verbindung nicht durch Halogeno- oder überhaupt Acidobrücken, sondern nur durch Stickstoffbrücken zusammengehalten werden kann. Die einfachste Strukturformel wäre dann III:

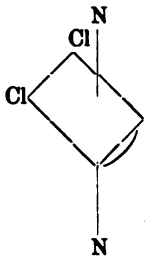
III



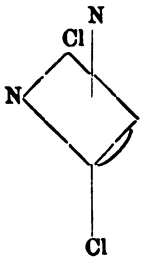
IV



V



VI



Geometrisch betrachtet, bedeutet dies die Anlagerung eines Tetraeders an ein Oktaeder.

Aus dieser Vorstellung ergeben sich eine Reihe von Folgerungen, die durch das Experiment bestätigt werden. Erstens muß das *trans*-Dichloro-diammin-platin in drei stellungsisomeren Formen auftreten können, indem die beiden Cl- bzw. die beiden

Digitized by Google

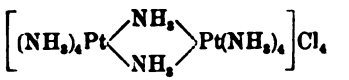
N-Atome des Oktaeders entweder in Nachbar- oder in Axialstellung zueinander stehen (Formel IV—VI). Tatsächlich kennt man schon lange außer der gewöhnlichen gelben Form ein lederbraunes Isomeres, das leicht in das erstere übergeht.

Zweitens muß das eine, koordinativ nur 4-wertige Platinatom durch Aufnahme von zwei weiteren Molekülen Ammoniak in die koordinativ gesättigte, sechswertige Form übergehen können.

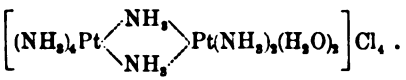
Die Ammoniakaufnahme verläuft nun so, daß zunächst die Chloratome in die zweite Sphäre gedrängt werden, so daß das bekannte Tetrammin-platochlorid $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + H_2O$ entsteht. Beide Chloratome sind — das Leitvermögen und die Reaktionen des Salzes beweisen das eindeutig — ionogen gebunden. Das Wassermolekül scheint aber merkwürdigerweise zum Anion zu gehören, denn es ist leicht durch Ammoniak zu ersetzen, so daß das Endprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf Diamminplatochlorid nicht, wie man erwarten sollte, Tetrammin- oder Hexamminplatochlorid, sondern ein scheinbares Pentamminplatochlorid ist. Das entsprechende Jodid, das, wie oben schon gesagt, viel leichter mit Ammoniak reagiert, geht dagegen glatt in das Hexammin über. Dieses höchst eigentümliche Resultat erklärt sich ohne weiteres, wenn wir die Verbindung als zweikernig betrachten.

Die Verbindung ist dann einfach Dekammin-diplatotetrachlorid (VII).

VII



VIII



Das Tetramminchlorid mit 1 Mol Wasser ist demnach Diaquo-octammin-diplato-tetrachlorid (VIII). Beim Jodid wird dagegen auch die Brückenbindung aufgesprengt. Während diese Körper stöchiometrisch auch einkernig formuliert werden können, läßt sich eine von L. Ramberg[1]) entdeckte Reaktion überhaupt nicht anders als mit einem zweikernigen Molekül formulieren. Er fand nämlich, daß bei der Einwirkung von Äthylthioglykolsäure auf *trans*-Dichloro-diammin-platin die Verbindung IX

IX $Pt_2Cl_2(NH_3)_4(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2H$

[1]) B. **46**, 2355 (1913).

Digitized by Google

entsteht. Eine weitere selbstverständliche Folgerung aus der hier entwickelten Anschauung, daß die fragliche Isomerie auf einer Polymerie beruhe, ist die, daß die Isomerie auch dann auftreten müßte, wenn die 4 Liganden gleich sind, also z. B. im Tetrammin-platochlorid. Dies ist tatsächlich der Fall, man kennt außer dem gewöhnlichen farblosen Salz noch eine dunkel gefärbte Modifikation[1]), und auch von dem Tetrachloro-platosalz dieser Base kennt man zwei Isomere, von denen das eine das bekannte Magnus-Grün, das andere ein roter Körper ist.

Werner führt diese Isomerie in seinen „Neueren Anschauungen" ausdrücklich als eine der wenigen an, deren Erklärung im Rahmen seines Systems noch nicht möglich sei. Es ist natürlich möglich, daß es sich hier nur um Dimorphismus und nicht um echte Isomerie handelt. Wir sind mit der näheren Untersuchung dieser Verhältnisse noch beschäftigt.

Mit unserer Vorstellung, daß die Brückenbindung durch die N-Atome (bzw. durch die S-, Se-, P-Atome der analogen Verbindungen dieser Reihen) und nicht durch die Acidoreste zustande kommt, deckt sich ferner die Tatsache, daß die analoge Isomerie weder beim Kalium-platochlorid, noch bei irgendeinem Tetracido-platosalz vom Typus $[PtAABB]K_2$ beobachtet wurde.

Von diesen Verbindungen mit komplexem Anion existieren zwar nur wenige Reihen, diese sind aber genau untersucht:

$[Pt(NO_2)_2X_2]Me^I_2 . xH_2O$[2]), (X = Cl. Br, J), (Me = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}).

$[Pt(NO_2)_2C_2O_4]Me^I_2 . xH_2O$[3]) (Me = Na, K, Ba).

$[Pt(OH)_2Cl_2]AgAg_2$[4]).

Nur beim Dichloro-disulfamin-platinit $[Pt(NH_2SO_3)_2Cl_2]K_2$[5]) sind zwei isomere Salze festgestellt worden, das eine ist gelb und leicht löslich, das andere farblos.

Hier ist die Isomerie erklärlich, da wieder das N-Atom die Brückenbindung vermitteln kann.

[1]) E. Koefoed, Danske Vitensk Selsk. Skrift [6] naturv. og mathem. Afdel. 4 (1886/88) 400 II.

[2]) Vèzes, Bl. [3] 27, 935 (1902); Nilson, J. pr. [2] 21, 179 (1886).

[3]) Vèzes, Bl. [3] 21, 482 (1899); 25, 160 (1901; 29, 83 (1903).

[4]) Miolati und Pendini, Z. a. Ch. 33, 264 (1903).

[5]) Kirmreuther, B. 44, 3115 (1911).

Digitized by Google

Die hier entwickelten Strukturformeln setzen voraus, daß der Stickstoff koordinativ 5-wertig auftreten kann, und müssen deshalb zunächst gezwungen erscheinen. Möglich ist dies aber durchaus, wie Kossel[1]) auf Grund einer energetischen Überlegung errechnet hat.

Außerdem ist diese Annahme geeignet, gewisse Versuche von Ephraim zu erklären. Ephraim hat bekanntlich an einem bedeutenden experimentellen Material gezeigt, daß die Haftfestigkeit eines komplex gebundenen Moleküls um so größer ist, je kleiner das Atomvolumen des Zentralatoms und je größer das Molekularvolumen des Gegenions ist. Diese Regel hat sich, wie schon gesagt, an einer Fülle von Material, die Ephraim, W. Biltz u. a. geschaffen haben, immer wieder bestätigt. Nur in einem Fall hat sie scheinbar völlig versagt, — bei den anomalen sauren Ammoniumsalzen. Diese werden gewöhnlich mit komplexem Anion formuliert (X).

X $\left[\begin{matrix} & H & \\ R- & N & -H \\ & H & \end{matrix}\right][ClHCl]$ XI $\left[\begin{matrix} & H & H \\ R- & N & -H \\ & H & \end{matrix}\right]Cl_2$,

Man sollte also erwarten, daß der Komplex [ClHCl] um so beständiger sei, je größer das Molekularvolumen der Stickstoffbase ist. Tatsächlich erwies sich aber die HCl- bzw. HBr-Dampfspannung[2]) bei allen untersuchten Verbindungen als praktisch gleich. Nehmen wir nun an, daß die Verbindung nach XI, also mit koordinativ 5-wertigem Stickstoff (XI), gebaut sind, so ist in allen Fällen N das Zentralatom und 2 Cl das Anion und damit gleiche Dampfspannung zu erwarten, wie dies Ephraims Versuche ergeben haben.

Außerdem sei hier erwähnt, daß der eine von uns[3]) vor einigen Jahren gezeigt hat, daß die Einlagerung von 3 Molekülen NH_3 bzw. Pyridin in die Hexa-acetato-dihydroxo-trichromibase, die zu sehr beständigen Komplexen führt, schwerlich anders als mit der Annahme von koordinativ 5-wertigem Stickstoff erklärt werden kann. Die dort aufgestellten Formeln sind in allerjüngster Zeit von Weißenberg[4]) auf Grund seines Systems nachgeprüft und bestätigt worden. Nicht ganz be-

[1]) Kossel, Ann. d. Phys. 49, 331 (1916).
[2]) B. 47, 1828 (1914). [3]) Reihlen, Z. a. Ch. 114, 65 (1920).
[4]) Weißenberg, Z. f. Krist. 62, 13 (1925).

Digitized by Google

friedigend ist allerdings, daß nach unserer Formulierung die 4 NH_3-Moleküle in der dimeren Verbindung paarweise verschieden gebunden sind, während bisher keine Reaktion bekannt ist, die darauf schließen ließe, daß sich nicht alle 4 chemisch gleich verhielten. Es kann dies aber damit erklärt werden, daß die Bindung Pt ... NH_3 stets ganz außerordentlich fest ist, so daß die Abspaltung von NH_3 aus *cis-* und *trans*-Dichloro-diammin-platin überhaupt nur mit den allergröbsten Mitteln gelingt, die zu einer völligen Zertrümmerung des Moleküls führen.

Sie geben mit konz. Natronlauge[1]) gekocht kein NH_3 ab, ebensowenig gelang es, aus den Verbindungen durch dreitägiges Kjeldahlisieren mit konz. Schwefelsäure Ammoniumsulfat abzuspalten.

Gegen die übliche Formulierung dieser Verbindungen spricht ferner, daß die *cis-trans*-Isomerie ausbleibt, wenn man in dem Nichtelektrolyten [PtAABB] A und B paarweise miteinander starr verbindet, aber z. B. statt einem Molekül NH_3 und einem Molekül Essigsäure ein Molekül Glykokoll nimmt. Um ein Übersehen der Isomeren kann es sich hier nicht handeln, denn derartige Verbindungen sind in beträchtlicher Zahl von Tschugajeff und Ley[2]) genau untersucht worden.

Hierzu muß allerdings bemerkt werden, daß Ramberg[3]) das Plato-äthyl-thio-glykolat in 2 isomeren Formen erhalten und genau untersucht hat. Die Molekulargewichtsbestimmungen konnten nur in stark übersättigten Lösungen und mit erheblichen Schwierigkeiten durchgeführt werden und ergaben für die „*trans*-Form" das einfache für die „*cis*-Form" ungefähr das $1^1/_2$fache des berechneten Molekulargewichts. Es scheint mir indessen unwahrscheinlich, daß es sich hier wirklich um Stereoisomerie des Platins handelt, denn die beiden Formen lagern sich durch Licht sehr leicht und reversibel ineinander um, was für innerkomplexe Platosalze ganz ungewöhnlich ist.

Wir sind vielmehr der Meinung, daß der Unterschied der beiden Isomeren auf verschiedene Konfigurationen der Liganden

---

[1]) Vgl. auch Ramberg, B. **46**, 2362 (1913).

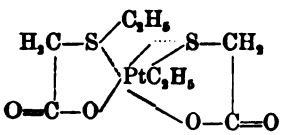
[2]) Ley und Ficken, B. **45**, 337 (1912); Tschugajeff, Z. a. Ch. **46**, 151 (1905); Ramberg, Z. a. Ch.. **50**, 439 (1906).

[3]) B. **43**, 580 (1910); **46**, 3886 (1913).

Digitized by Google

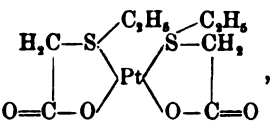
an den Schwefelatomen zurückzuführen ist, mit andern Worten, wir nehmen an, daß nicht die Stellung der beiden innerkomplexen Ringe, sondern die der beiden am Schwefel sitzenden Äthylgruppen zueinander die Ursache der Isomerie ist. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß die Verschiebung einer solchen Äthylgruppe eine viel weniger tiefe Veränderung des Moleküls darstellt, als die Umlagerung eines ganzen innerkomplexen Ringes, und deshalb schon durch ganz milde Eingriffe erreicht werden kann. Durch Anlagerung an das Platinatom wird der Schwefel in der Thioglykolsäure koordinativ dreiwertig, und man weiß, daß sowohl bei den Sulfoniumbasen vom Typus (S.ABC)X als auch bei den Sulfinen vom Typus O=S.AB die 3 Liganden nicht in einer Ebene mit dem Schwefelatom liegen, denn diese Verbindungen sind in ihre optischen Antipoden spaltbar. Die Anlagerung des Platins an das Schwefelatom kann somit an zwei verschiedenen Stellen erfolgen. Das Molekül des Platin-dithio-glykolats erhält also zunächst einmal zwei aktive S-Atome, die konfigurativ gleich oder entgegengesetzt sein können. Wir haben darum zunächst 3 isomere Formen zu erwarten, die d,d-, l,l- und die d,l-Form. Die beiden ersteren werden zusammen ein Racemat bilden, die dritte, *meso*-Form, muß sich von ihm in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Die Zahl der Isomeren verdoppelt sich, und es entstehen dabei keine neuen Razemate, wenn wir annehmen, daß die Anlagerung der Äthyl-thio-glykolsäure an das Platin in *cis*- und *trans*-Stellung erfolgen kann, wie ohne weiteres einzusehen ist (XII—XV).

XII



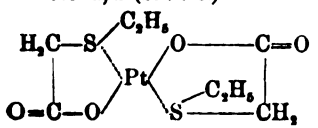
cis d,d (bzw. l,l)

XIII



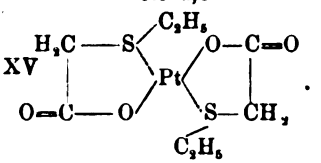
cis d,l

XIV



trans d,d (bzw. l,l)

XV



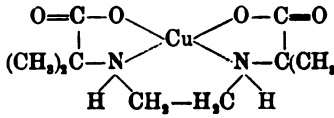
trans d,l

Wir haben im ganzen also 6 oder, wenn man die Race-

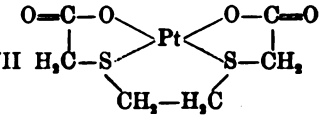
Digitized by Google

mate je nur als eine Form zählt, 4 Isomere zu erwarten. Sind die Liganden tetraedrisch um das Platin angeordnet, so sind ebenfalls 6 Isomere möglich, die aber 3 Racematpaare bilden. Der eine von uns[1]) hat diese Verhältnisse vor kurzem in extenso und zwar anläßlich einer Diskussion der von N. Schlesinger[2]) am polymethylen-bis-imino-buttersauren Kupfer entdeckten Isomerie auseinandergesetzt und es muß auf diese Arbeit verwiesen werden.

Dort wurde auch gezeigt, daß im äthylen-bis-imino-isobuttersauren Kupfer (XVI)



XVI



XVII

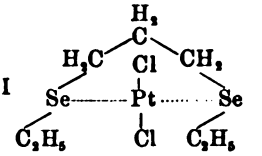
die drei Ringe nur bei tetraedrischer Lagerung um das Cu-Atom spannungsfrei sein können. Denkt man sich in dieser Verbindung NH durch S ersetzt, so kommt man zu dem von L. Ramberg[3]) und A. Tiberg dargestellten Äthylen-bis-thioglykolato-Platin (XVII), wenn man die sehr wahrscheinliche, aber der Schwerlöslichkeit wegen nicht nachprüfbare Voraussetzung macht, daß die Verbindung monomolekular ist.

Es liegt also nahe, anzunehmen, daß die räumlichen Verhältnisse um das Cu-Atom die gleichen sind wie um das Pt-Atom. Ein direkter Beweis ist uns bisher nicht gelungen, denn einige Versuche, die wir angestellt hatten, um die der Cu-Verbindung entsprechende Pt-Verbindung herzustellen, haben zu keinem Erfolg geführt, weil stets völlige Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Platin eintrat.

Hierher gehört auch eine monomolekulare Verbindung von Fritzmann, $PtCl_2C_2H_5SeCH_2CH_2CH_2SeC_2H_5$ (Diäthyl-trimethylen-selenid), die er als *trans*-Form betrachtet, obwohl er trotz vieler Versuche zwar das Dimere $[PtCl_4][Pt(Se_2C_7H_{16})_2]$, das dem Magnusgrün entspricht, aber kein zweites monomolekulares Isomeres finden konnte. Wir halten es für außerordentlich unwahrscheinlich, daß eine Trimethylenbrücke zu einem Ringschluß in *trans*-Stellung (im Sinne Werners) lang genug wäre, denn bei planer Anordnung müssen in dem 6-Ring (XVIII),

[1]) Reihlen, Z. a. Ch. 51, 71 (1926). [2]) B. 58, 1877 (1925).
[3]) B. 47, 732 (1914).

Digitized by Google

XVIII 

Se—Pt—Se auf einer Geraden liegen, wodurch eine höchst unwahrscheinliche Spannung in den Ring käme. Sowohl bei *cis*-Stellung (nach Werner) als auch bei tetraedrischer Anordnung wäre der Ring dagegen spannungsfrei. Natürlich werden auch in dieser Verbindung die beiden Se-Atome asymmetrisch, trotzdem sind hier keine Isomeren zu erwarten, weil der Ringschluß durch die Trimethylenbrücke nur dann möglich ist, wenn die beiden S-Atome konfigurativ entgegengesetzt sind.

Fritzmann[1]) hat mit organischen Seleniden stereoisomere Platoverbindungen hergestellt und zahlreiche Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform ausführen können, indessen leider stets nur von der *cis*-Form als der leichter löslichen. Nur von der Verbindung $PtCl_2 2(C_5H_{11})_2Se$ (Isoamylselenid) gelangen kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen beider Formen in Bromoform. Sie ergaben für die *cis*-Form fast genau das einfache Molekulargewicht und für die *trans*-Form ein nur unbeträchtlich höheres. Da aber in siedendem Chloroform und Bromoform sehr rasch Umlagerung eintritt, und außerdem die *trans*-Form von Sulfid- und Selenid-Platoverbindungen schon in Methylalkohol in erheblichem Maß dissoziiert ist und mit Silbernitrat „wie eine Kochsalzlösung" reagiert[2]), wäre für eine (monomolekulare) *trans*-Form ein kleineres scheinbares Molekulargewicht zu erwarten, so daß auch dieser Bestimmung keine entscheidende Bedeutung beigemessen werden kann.

Schließlich ist noch zu sagen, daß der normale Weg einer Konfigurationsbestimmung, die Ringschlußbildung, auch bei einfachen Verbindungen insofern gegen die Wernersche Auffassung spricht, als das Sulfato-diammin-platin in einer *cis*- und einer *trans*-Form bekannt geworden ist. Dagegen kennt man nur ein Dichloro-äthylen-diammin-platin, das seinen Eigenschaften

[1]) Z. a. Ch. **73**, 239 (1912).

[2]) Klason, B. **28**, 1493 (1895). Ferner Tschugajeff u. Malzschewsky und Tschugajeff u. Wladimiroff, Z. a. Ch. **135**, 392 u. 385 (1924).

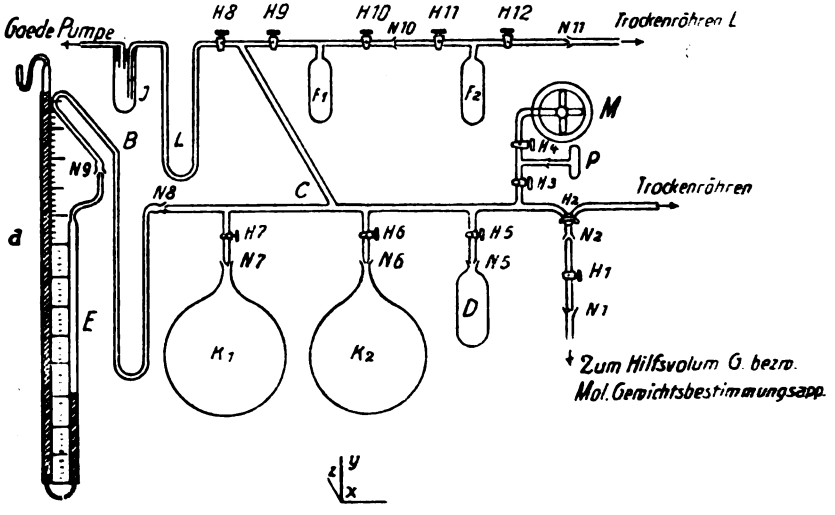
Digitized by Google

nach eine *cis*-Verbindung ist. Daß hier kein Isomeres auftritt, ist aber, auch nach der von uns abgeleiteten Formel, erklärbar. Durch den Ringschluß zwischen den beiden N-Atomen wird die Äthylenbrücke starr, so daß sie die Anlagerung eines zweiten Platinatoms an ihre Stickstoffatome sterisch behindert. Wird der Ring aufgesprengt und das Äthylendiammin durch zwei Moleküle Methylammin ersetzt, so bleiben die Methylgruppen frei beweglich, eine sterische Hinderung braucht nicht einzutreten

Versuche.

Die zur Molekulargewichtsbestimmung verwandte Menge flüssigen Ammoniaks konnte gasvolumetrisch gemessen werden in einer Versuchsanordnung, die im wesentlichen dem von Hüttig[1]) beschriebenen Tensi-Eudiometer entsprach.

A ist ein weites Quecksilbermanometer, das an einer Spiegelglasskala Drucke von 0—940 mm mit einer Genauigkeit von mindestens $^1/_{10}$ mm abzulesen gestattet. Es ist durch eine Kunzsche Feder *B* aus besonders



dünnem Glas mit dem Verzweigsystem *C* verbunden. Die beiden je acht Liter fassenden Kolben K_1 und K_2 enthalten das gereinigte Ammonikgas. Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen, durch ein Trockensystem von insgesamt 400 cm Länge und 3 cm Weite über Ätzkali und Natronkalk geleitet und in den Kondensationsgefäßen F_1 und F_2 zweimal im

[1]) Hüttig, Z. a. Ch. 114, 161 (1920).

Digitized by Google

hohen Vakuum fraktioniert. Nur die Mittelfraktion wurde in die Apparatur abgedampft. Das Zusatzgefäß D von etwa 600 ccm Inhalt konnte beim Auf- und Abbau von Ammoniakaten zur Vergrößerung des Apparatvolumens verwandt werden. P ist ein Trockengefäß mit Phosphorpentoxyd, das natürlich abgeschaltet wurde, ehe das Verzweigsystem mit Ammoniak gefüllt wurde. Am Manometer M nach van Reden, das Drucke von $^1/_{1000}$ mm bequem abzulesen gestattete, wurde die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft.

Das Gefäß J mit Bayerscher Absorptionskohle wurde mit flüssiger Luft gekühlt und schützte die Gaedesche Trommelpumpe vor Verunreinigung.

Wesentlich war die Kenntnis der Apparaträume. Die Volumenbestimmung geschah teilweise durch Auswägen mit Wasser, im übrigen nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz durch Füllen des Tensi-Eudiometers mit trockner Luft von verschiedenem Druck unter Verwendung eines Hilfsvolumens G von 168,20 ccm (± 0,05 ccm), das mittels Normalschliffs am Hahn H_1 befestigt werden konnte.

Das Tensi-Eudiometer wurde vom Dreiweghahn H_3 aus bei geschlossenen Hähnen $H_{3,\ 5,\ 6,\ 7,\ 8,\ 9}$ mit trockner Luft vom Druck von 737,2 mm gefüllt, dann H_1 geschlossen und das Verzweigsystem C bei geöffnetem Hahn H_6 völlig evakuiert. Nun wird H_6 geschlossen und H_1 geöffnet. Die in G enthaltene Luft erfüllt nun $G + C + E$, wo E das durch das Sinken des Quecksilbers im Manometer hinzukommende Manometervolumen von 17,20 ccm ist und steht nunmehr unter einem Druck von 358,8 mm.

Hieraus berechnet sich das Volumen des Verzweigsystems bei Manometerstellung 0,0 mm zu 160,2 ccm.

Das Mittel aus zahlreichen derartigen Bestimmungen ergab

$$C = 159{,}8 \pm 0{,}5 \text{ ccm},$$

was einer Genauigkeit von 0,3 Proc. entspricht.

In gleicher Weise wurde das durch Auswägen mit Wasser bestimmte Volumen der Kolben K_1 und K_2 kontrolliert und K_1 zu 8129,4 ± 1,6 ccm, K_2 zu 7889,5 ± 2,2 ccm bestimmt.

Wird nun Ammoniak durch Kondensation in den Molekulargewichtsbestimmungsapparat übergeführt, so wird seine Menge, die natürlich gleich der Differenz der vor und nach der Kondensation in der Apparatur befindlichen Ammoniakmenge ist, in üblicher Weise aus p, r, t und der Dichte des NH_3 berechnet. Letztere beträgt unter Normalbedingungen 0,7719 g/l.

Unser Molekulargewichtsbestimmungsapparat bestand aus einem dem Beckmannschen Gefäß entsprechenden Glaszylinder mit zwei seitlichen Stutzen St_1 und St_2 und einem zur Befestigung dienenden Halter. St_1 verband durch Normalschliff die Apparatur mit dem Tensimeter.

In St_2 war ein retortenähnliches Einwurfgefäß für die Substanz eingeschliffen. Der Schliff befand sich unter Quecksilber, weil anders beim Drehen stets etwas Luft in die Apparatur eingedrungen war. An Stelle eines Beckmannthermometers war ein Stocksches Gasthermometer mit

Digitized by Google

Ammoniakfüllung mittels Schliff und Quecksilberdichtung eingepaßt. Der Platinrührer wurde magnetisch bewegt, der Magnet war mit einer Wasserkühlung versehen, was sich als unbedingt notwendig erwiesen hatte.

Als Kältebad diente anfangs schmelzendes Äthylenchlorid, später siedendes Ammoniak. Das Kühlgefäß war in ein Dewargefäß eingepaßt. Das Ammoniakbad wurde, wie schon erwähnt, durch einen kräftigen Ammoniakstrom gerührt, der seinerseits die Waschflasche *W* mit flüssigem Ammoniak passierte und so vorgekühlt wurde. Das Einleitungsrohr endete unter einer Schicht von Glasperlen, so daß der Gasstrom gleichmäßig auf den ganzen Querschnitt des Kältebades verteilt wurde.

War das Ammoniak aus dem Tensimeter im Molekulargewichtsbestimmungsapparat kondensiert und auf Arbeitstemperatur gebracht, so wurden zunächst die Tensionen im Manometer *A* und im Ammoniakthermometer verglichen. Es wurde zwar nie völlige Übereinstimmung erreicht, doch war dies bedeutungslos, weil wir stets vor Einwurf der Substanz den Apparat 1 Stunde lang in Betrieb hielten, also einen ausgedehnten blinden Versuch machten, während dessen die Differenz der beiden Quecksilbersäulen konstant bleiben mußte. Nur wenn dies der Fall war, kam der eigentliche Versuch zur Ausführung, indem nun die Substanz eingeworfen wurde.

Das Manometer zeigte nun den Dampfdruck der Lösung, das Ammoniakthermometer den des Lösungsmittels, ihre um den „Gangunterschied" der beiden Instrumente verminderte Differenz die tatsächliche Dampfspannungserniedrigung durch den gelösten Stoff an.

Die Stocksche Anordnung[1]) zur direkten Differenzmessung der Drucke ist vor kurzem genau beschrieben worden, es kann daher auf diese Arbeit verwiesen werden. Unsere Apparatur unterschied sich nur dadurch, daß wir beide Gefäße mit Rührern versahen und die Schliffe umgekehrt anordneten, um sicher nichts von der Substanz an die feinen Schliffe zu bringen.

Als Kältebad verwandten wir auch hier siedendes Ammoniak mit Gasrührung.

cis-Diammin-plato-chlorid.

Das *cis*-Diammin-plato-chlorid wurde nach Billmann und Andersen[2]) aus Ammonium-chloro-platinat und auch nach L. Ramberg[3]) aus Kalium-chloro-platinat dargestellt und aus 4-proc. Salzsäure umkrystallisiert. Charakterisiert ist das Salz durch seine Löslichkeit in Wasser (*cis* 1 Teil in 33 Teilen

[1]) Stock u. Pohland, B. 58, 657 (1925).
[2]) Billmann u. Andersen, B. 36, 1570 (1903).
[3]) L. Ramberg, Z. a. Ch. 83, 34 (1913).

Digitized by Google

sied. H_2O; *trans* 1 Teil in 140 Teilen sied. H_2O)[1]) und durch den Auslöschungswinkel von 25° im polarisierten Licht.[2])

0,004750 g Subst.: 0,381 ccm N-Gas.

Red. ~ N_2 9,11 Ber. N_2 9,33.

trans-Diammin-plato-chlorid.

Das Salz wurde durch Abbau des Pentammin- oder Tetrammin-plato-chlorid im Tensi-Eudiometer gewonnen. Beim Abbau des wasserfreien Tetramminsalzes in siedendem Nitrobenzol (+ 204° C) stellte sich ein Druck von 97,6 mm ein, der aber nicht die Tension des reinen Ammoniakgases darstellt, weil eine geringe Menge des Tetramminsalzes bis zum metallischen Platin sich zersetzte.

Das so gewonnene *trans*-Diammin-plato-chlorid wurde aus Wasser umkrystallisiert.

Es unterscheidet sich vom *cis*-Salz durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser (1 Teil in 140 Teilen sied. H_2O)[3]) und durch seinen Auslöschungswinkel parallel den Diagonalen.[4])

trans-Diammin-plato-jodid,

aus Tetrammin-plato-jodid durch Wasserdampfdestillation nach L. Ramberg[5]) dargestellt.

0,004490 g Subst.: 0,225 ccm N_2-Gas.

Red. ~ N_2 5,89 Ber. N_2 5,80.

trans-Diammin-plato-bromid,

aus *trans*-diammin-plato-chlorid und Kaliumbromidlösung nach Cleve.[6])

Tetrammin-plato-chlorid.

cis- oder *trans*-Diammin-plato-chlorid wurde in flüssigem Ammoniak gelöst und die Lösung in einem Bombenrohr bei Zimmertemperatur über Nacht unter dem Druck des konden-

[1]) Peyronne, A. **61**, 180 (1847).
[2]) A. Cossa, B. **23**, 2504 (1890).
[3]) Peyronne, A. **61**, 180 (1847).
[4]) A. Cossa, B. **23**, 2504 (1890).
[5]) L. Ramberg, a. a. O.
[6]) Cleve, K. Sv. Vet. Akad. Handl. 10 Nr. 916 (1872).

Digitized by Google

sierten Ammoniakgases (etwa 9 Atm.) stehen gelassen. Es krystallisiert das Pentammin-plato-chlorid in farblosen Nadeln aus, die nach dem Abdampfen des überschüssigen flüssigen Ammoniaks verwittern und beim längeren Stehen an der Luft oder beim Umkrystallisieren in Wasser in das Tetrammin-plato-chlorid $[Pt(NH_3)_4]Cl_2.H_2O$ übergehen.

Das Tetramminsalz verliert bei 110—120° sein Mol Krystallwasser.

0,00460 g Subst: 0,618 ccm N_2-Gas red. ~ N_2 16,36, ber. wasserfrei N_2 16,77, mit 1 H_2O N_2 15,91.

Tetrammin-plato-jodid $[Pt(NH_3)_4]J_2.H_2O$

erhält man aus Platojodid durch Kochen mit verdünntem Ammoniakwasser. Das Platojodid selbst läßt sich leicht aus Kalium-tetra-chloro-platinit und Kaliumjodid gewinnen.

Das Tetramminsalz wird aus Wasser umkrystallisiert.

0,005265 g Subst.: 0,470 ccm N_2-Gas red. ~ N_2 10,49, ber. wasserfrei N_2 10,84, mit 1 H_2O N_2 10,47.

Daß auch dieses Salz 1 Mol Wasser enthält, war bisher nicht beobachtet worden.

Schon Ramberg[1]) stellte fest, daß einige Platiake von konzentrierter Natronlauge nicht angegriffen werden. Wir können diese Beständigkeit durch quantitative Versuche bestätigen.

0,09175 g *cis*-Diammin-plato-chlorid wurden mit 20 ccm 30-proc. Kalilauge versetzt und 27 Minuten lang in der Pregelschen Kjeldahlapparatur mit Wasserdampf destilliert.

Vorgelegt 10,00 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4, zurücktitriert 10,02 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Auch nach dreitägiger Kjeldahlisation wird durch Destillation mit Lauge kein Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Tetrammin-plato-chlorid wird von kochender 50-proc. NaOH nur sehr langsam angegriffen, nach 20 Minuten langer Destillation verbrauchten:

0,11126 g Salz 2,34 ccm $^n/_{10}$-HCl: 3,6 Proc. NH_3
0,09200 g „ 1,77 „ „ : 3,3 „ „ } etwa $^3/_4$ Mol. NH_3.

Tetrammin-plato-jodid wird beim Aufschluß mit konz. Schwefelsäure in der Hauptsache zu Diammin-plato-sulfat abgebaut unter Entwicklung von Jod.

0,18137 g Subst. verbrauchen 7,73 ccm $^n/_{10}$-HCl: 7,26 Proc. NH_3.

---

[1]) Ramberg, B. **46**, 2362 (1913).

Digitized by Google

Prüfung der Stockschen Apparatur mit Harnstoff.

Kältebad siedendes Ammoniak −33,5°.
Harnstoff 0,0554 g, Ammoniak 1,370 g.
Harnstoff in 100 g Ammoniak 3,9 g.

p in mm	766,4	766,8	766,8	(11 Minuten)
Δp in mm	8,0	8,0	8,0	

Mol.-Gew. im Mittel 64,6 (Stock 64,9)
„ berechnet 60,1.

Prüfung der eigenen Apparatur mit Harnstoff.

Kältebad schmelzendes Äthylenchlorid −39°.
Harnstoff 0,3899 g, Ammoniak 11,539 g.
Harnstoff auf 100 g Ammoniak 3,4 g.

p in mm	565,2	571,2
Δp in mm	5,4	5,2

Mol.-Gew. im Mittel 61,7
„ berechnet 60,1.

cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *in eigener Apparatur.*

I. Kältebad schmelzendes Äthylenchlorid.
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 0,3800 g, Ammoniak 10,28 g.
Salz auf 100 g Ammoniak 3,7 g.

p in mm	576,7	578,0	579,6	(6 Minuten)
Δp in mm	1,3	1,4	1,2	

Mol.-Gew. im Mittel 280.

II. *cis* $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 0,3250 g, Ammoniak 5,263 g.
Salz auf 100 g Ammoniak 6,1 g.

p in mm	562,2	564,4	566,4	567,8	570,0	(6 Minuten)
Δp in mm	2,2	2,4	2,4	2,2	2,0	

Mol.-Gew. im Mittel 270.

III. *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 0,3800 g, Ammoniak 5,21 g.
Salz auf 100 g Ammoniak 7,3 g.

p in mm	586,7	587,8	589,9	(6 Minuten)
Δp in mm	2,6	2,6	2,4	

Mol.-Gew. im Mittel 292.

cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *im Differentialmanometer* (Stock).

IV. Kältebad siedendes Ammoniak.
cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 0,0732 g, Ammoniak 1,768 g.
Salz in 100 g Ammoniak 5,8 g.

p in mm	769,8	769,8	769,8	(15 Minuten)
Δp in mm	1,8	1,8	1,8	

Digitized by Google

Mol.-Gew. im Mittel 308
„ I—IV im Mittel . 288
„ berechnet . . . . 300,2.

trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *in der Stockschen Apparatur.*

I. Kältebad siedendes Ammoniak.
trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 0,1274 g, Ammoniak 1,97 g.
Salz auf 100 g Ammoniak 6,7 g.

p in mm	758,4	758,4	758,4	758,4	(9 Minuten)
Δp in mm	1,5	1,3	1,3	1,3	

Mol.-Gew. im Mittel 618,7.

II. *trans*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 0,1578 g, Ammoniak 1,744 g.
Salz auf 100 g Ammoniak 9,2 g.

p in mm	765,3	765,4	765,4	765,8	(22 Minuten)
Δp in mm	2,0	2,0	1,9	1,9	

Mol.-Gew. im Mittel 618,8.

III. (In eigener Apparatur.)
trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 0,2005 g, Ammoniak 2,093 g.
Salz auf 100 g Ammoniak 9,5 g.

p in mm	766,6	766,6	766,6	766,6	(18 Minuten)
Δp in mm	1,9	2,0	2,0	2,0	

Mol.-Gew. im Mittel 626,2
„ I—III im Mittel . 621
„ berechnet $2 \times 300,2 = 600,4$.

Differenzmessung mit cis- und trans-Salz.

Kältebad siedendes Ammoniak.
trans-Salz 0,136 g, *cis*-Salz 0,112 g.
Ammoniak für *trans*-Salz 2,35 g.
Ammoniak für *cis*-Salz 2,14 g.

p in mm	769,2	769,2	769,2
Δp in mm	0,8	1,0	0,9

Δp im Mittel 0,9, Δp berechnet 1,0.
trans-Salz in 100 g Ammoniak 5,9 g
cis-Salz in 100 g Ammoniak 5,6 g.

Nachweis, daß weder cis- noch trans $[PtCl_2(NH_3)_2]$ *während des Versuches Ammoniak aufgenommen haben.*

0,0732 g (0,2005 g) *cis*-Verbindung 5 (10) Stunden in Ammoniak gelöst:
Manometerstand vor der Kondensation . . . 740,7 (529,7) mm
„ nach dem Abdampfen . . . 740,7 (528,4) mm

Digitized by Google

0,1274 g (0,2005 g) *trans*-Verbindung 4 (3) Stunden in Ammoniak gelöst:

Manometerstand vor der Kondensation . . .	581,6 (543,0) mm
„ nach dem Abdampfen . . .	581,2 (542,8) mm.

Die komplizierte Apparatur wurde vom technischen Assistenten des Instituts, Herrn Lohr, gebaut.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung danken wir aufrichtig für ihre Unterstützung.

Über die Konstitution der Hyo-desoxy-cholsäure;

von *A. Windaus.*[1])

[Aus dem Allgem. Chemischen Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 24. Februar 1926.)

In der ersten Mitteilung[2]) haben wir die Darstellung und die Eigenschaften der Hyo-desoxy-cholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ beschrieben. Wird die Hyo-desoxy-cholsäure im Vakuum destilliert, spaltet sie 2 Mol. Wasser ab und liefert eine *Hyo-choladiensäure* $C_{24}H_{36}O_2$. Diese wird bei der katalytischen Hydrierung in ein Gemisch stereoisomerer Säuren $C_{24}H_{40}O_2$ übergeführt, in welchem neben wenig *Allo-cholansäure*[3]) hauptsächlich *Cholansäure* vorhanden ist. Das Ergebnis dieser Hydrierung gestattet keinen sicheren Schluß darüber, ob die Hyo-desoxy-cholsäure eine Abkömmling der Cholansäure oder der Allocholansäure ist.

---

[1]) An der experimentellen Durchführung der Untersuchung haben sich Dr. A. Bohne und Dr. O. Linsert als Privatassistenten, die Herren Knehe, Koch, Jacobi, Mecke und Grabbe als Doktoranden beteiligt.

[2]) A. **433**, 278 (1923).

[3]) Allo-cholansäure ist in früheren Veröffentlichungen [A. **433**, 279 (1923), Z. Ang. **36**, 309 (1923)] Hyo-cholansäure genannt worden; sie ist ein Abbauprodukt des Cholestans, während Cholansäure in die stereochemische Reihe des Koprostans gehört.

Digitized by Google

Dehydro-hyo-desoxy-cholsäuren.

Wird die Hyo-desoxy-cholsäure mit Chromsäureanhydrid oxydiert, entsteht eine Diketosäure $C_{24}H_{36}O_4.H_2O$ vom Schmelzpunkt 162°. Wird diese Diketosäure nach Clemmensen reduziert, geht sie in glatter Reaktion in *Allo-cholansäure* über. Wir haben sie darum als eine *Dioxy-allo-cholansäure* aufgefaßt und haben aus unseren Befunden gefolgert, daß die Hyo-desoxy-cholsäure zu den Dioxy-allo-cholansäuren und nicht wie die Desoxy-cholsäure und die Cheno-desoxy-cholsäure zu den Dioxy-cholansäuren gehöre.

Bei der Fortführung unserer Untersuchungen ist uns die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung aber zweifelhaft geworden. Aus der Hyo-desoxy-cholsäure entsteht zwar bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäureanhydrid tatsächlich eine Diketosäure $C_{24}H_{36}O_4.H_2O$ vom Schmelzp. 162°, die wir *α-Dehydro-hyo-desoxy-cholsäure* nennen wollen. Diese ist aber eine ziemlich unbeständige Verbindung und lagert sich leicht in eine neue Diketosäure $C_{24}H_{36}O_4$ vom Schmelzp. 210° um, die als *β-Dehydro-hyo-desoxy-cholsäure* bezeichnet werden soll. Aus Alkohol, Benzol, Essigester und Äther läßt sich die α-Diketosäure unverändert umkrystallisieren, sie kommt auch aus wasserfreien Lösungsmitteln stets mit 1 Mol. Wasser heraus und verliert dieses nicht beim Trocknen im Vakuum von 105°. Dagegen wird sie bei kurzem Erwärmen oder bei längerem Stehen mit verdünnter Kalilauge oder mit Eisessig verändert; ebenso geht sie bei der Destillation im Hochvakuum in die β-Diketosäure über. Die Zurückverwandlung der β- in die α-Säure ist nicht gelungen. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die α-Diketosäure sich unter den Bedingungen der Clemmensen-Reduktion rasch in die β-Säure umlagert und daß daher nur für diese die Zugehörigkeit zur Allo-cholansäure-Reihe erwiesen ist. Bei allen Reaktionen, die in sauren oder alkalischen Lösungen verlaufen, erhält man, ausgehend von der α-Säure, stets Derivate der β-Säure; nur sind die Ausbeuten bei Verwendung von α-Säure häufig geringer als bei der β-Säure.

Die aus den beiden Säuren mit Diazomethan bereiteten Methylester von der Formel $C_{25}H_{38}O_4$ sind verschieden[1]), der Ester der β-Säure ist auch hier der stabilere.

[1]) Die frühere Angabe [A. 433, 283 Anm. (1923)] ist dementsprechend zu berichtigen.

Digitized by Google

Dioxy-allo-cholansäure.

Bei der katalytischen Hydrierung der β-Diketosäure liefert sie nicht die natürliche Hyo-desoxy-cholsäure zurück, sondern gibt eine isomere Säure, die den auffallend hohen Schmelzp. 274° besitzt; sie ist dadurch ausgezeichnet, daß ihr Ester unzersetzt im Vakuum destilliert und daß sie selbst bei vorsichtiger Oxydation sofort die β-Diketosäure und nicht wie die natürliche Hyo-desoxy-cholsäure zunächst die α-Diketosäure liefert.

Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß die β-Dehydro-hyo-desoxy-cholsäure und die neue Dioxy-allo-cholansäure vom Schmelzp. 274° in die Allo-cholansäurereihe gehören. Die α-Dehydro-hyo-desoxy-cholsäure und die ihr entsprechende natürliche Hyo-desoxy-cholsäure sind Stereoisomere der eben genannten Säuren und können sich, da die Stereoisomerie nur im Bau des Kohlenstoffskeletts begründet sein kann, nicht von der Allo-cholansäure ableiten. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß die natürliche Hyo-desoxy-cholsäure entgegen unserer früheren Annahme doch ein Abkömmling der Cholansäure ist. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird in einem der folgenden Abschnitte bewiesen werden.

Oxo-stadensäure.

Bei der Oxydation der β-Diketosäure (oder der Dioxy-allo-cholansäure) mit Kaliumpermanganat oder Natriumhypobromit entsteht eine Keto-tricarbonsäure $C_{24}H_{36}O_7$, die wir *Oxo-stadensäure* nennen wollen. Hierbei wird ein Ring, der eine $.CO.CH_2$-Gruppe enthält, unter Bildung von zwei Carboxylen aufgespalten. Der Vorgang verläuft also wie die Oxydation der Dehydro-desoxy-cholsäure des Rindes; nur mit dem Unterschied, daß die rohe Oxo-stadensäure sich nicht in zwei isomere Säuren zerlegen läßt.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Oxo-stadensäure läßt sich eine schön krystallisierte Mono-nitroverbindung $C_{24}H_{35}O_7(NO_2)$ fassen.

Brenz-oxo-stadensäure.

Wird die Oxo-stadensäure im Hochvakuum erhitzt, spaltet sie ebenso wie die gewöhnliche Desoxy-biliansäure 1 Mol. Wasser

Digitized by Google

und 1 Mol. Kohlendioxyd ab. Während das Mol. Wasser schon bei 240—250° entweicht, findet die unter Verlust von Kohlendioxyd verlaufende Zersetzung erst bei etwa 300° statt; die bei der Destillation gebildete Brenz-oxo-stadensäure $C_{23}H_{34}O_4$ krystallisiert sehr gut und gibt auch einen krystallisierten Mono-methylester. Aus dem Verhalten der Oxo-stadensäure bei der thermischen Zersetzung ergibt sich, daß der bei der Oxydation der β-Diketosäure aufgespaltene Ring nicht ein Fünfring, sondern ein Sechsring ist.

Reduktion der Oxo-stadensäure.

Da sich die Carbonylgruppe der Oxo-stadensäure nach dem Verfahren von Clemmensen nicht reduzieren läßt, haben wir die Methode von L. Wolff gewählt. Wir haben die Versuche zuerst am Semicarbazon und dann an einem Hydrazin-derivat der Oxo-stadensäure durchgeführt. Bei der Reaktion entsteht ein Gemisch verschiedener Säuren, um deren Reindarstellung wir uns lange vergeblich bemüht haben. Wir sind endlich zum Ziel gekommen, als wir die Natriumsalze und die Methylester der Säuren einer systematischen fraktionierten Krystallisation unterworfen haben. Wir haben so hauptsächlich zwei Säuren von der Formel $C_{24}H_{38}O_6$ erhalten. Die eine Säure vom Schmelzp. 239° (Trimethylester Schmelzp. 88°) hat sich als identisch erwiesen mit der schon aus dem Cholesterin bereiteten Stadensäure.[1]) Für einen genauen Vergleich haben wir die mühsame Darstellung der Stadensäure aus dem Cholesterin wiederholt[2]) und auch die Brenzsäuren und deren Äthylester aus beiden Präparaten bereitet und für identisch befunden.

Die andere Säure $C_{24}H_{38}O_6$, die neben der Stadensäure entsteht, besitzt den Schmelzp. 262° (Trimethylester 104°); sie hat sich zu unserer Überraschung als identisch erwiesen mit der Iso-litho-biliansäure, die dieselbe Strukturformel besitzt wie die Stadensäure, aber nicht in die Allo-reihe, sondern in die

---

[1]) H. 117, 149 (1921).

[2]) Der Weg vom Cholesterin zur Stadensäure verläuft über die folgenden Zwischenprodukte:

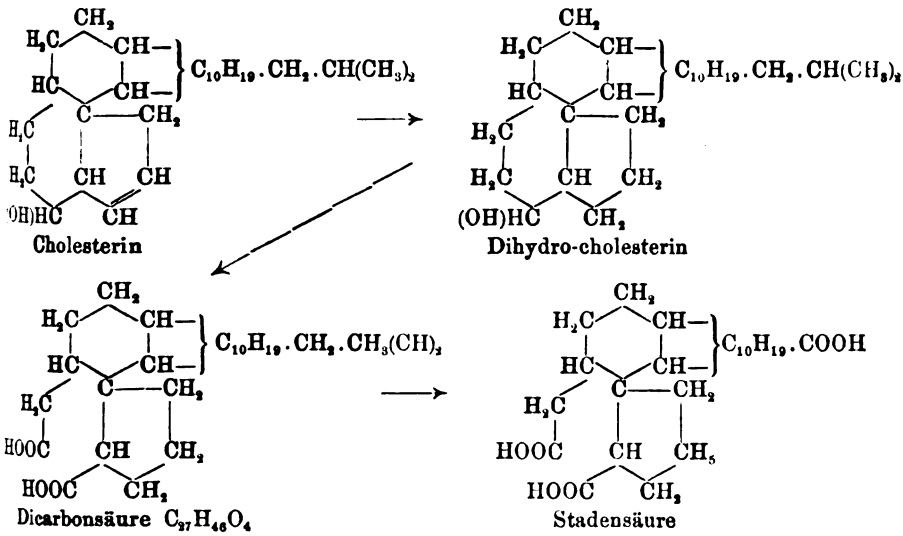
Digitized by Google

Cholan-reihe gehört.[1]) Für ihre Bildung ist augenscheinlich eine Umlagerung verantwortlich zu machen, die das Natriumäthylat bei der hohen Temperatur hervorgebracht hat. Um die Identität unserer Säure mit der Iso-litho-biliansäure sicher zu stellen, haben wir auch hier von beiden Säuren die Brenzsäuren und deren Äthylester dargestellt und verglichen.

In der Stadensäure und der Iso-litho-biliansäure ist die Aufspaltung des Ringes I zwischen C_3 und C_4 erfolgt; es ergibt sich also, daß in der Hyo-desoxy-cholsäure eine Hydroxylgruppe an C_3 oder C_4 stehen muß.

Hydrierung der Oxo-stadensäure.

Über die Stellung der Ketogruppe in der Oxo-stadensäure liefert die katalytische Hydrierung einen Anhaltspunkt. Hierbei nimmt die Oxo-stadensäure genau 1 Mol. Wasserstoff auf; die entstehende Oxy-tricarbonsäure $C_{24}H_{38}O_7$ ist aber nicht als solche faßbar, sondern geht alsbald in eine Lacton-dicarbonsäure $C_{24}H_{36}O_6$ vom Schmelzp. 226—227° über; es ist hiernach



[1]) Iso-litho-biliansäure, zuerst von Borsche und Hallwaß aus Iso-biliansäure dargestellt [B. 55, 3330 (1922)], entsteht nach Windaus und Riemann aus dem Koprosterin genau nach denselben Reaktionen wie die Stadensäure aus Dihydro-cholesterin [H. 126, 277 (1923)].

Digitized by Google

wahrscheinlich, daß sich die Carbonylgruppe in γ- oder δ-Stellung zu einer Carboxylgruppe befindet. Bemerkenswert ist es, wie leicht sich die Hydrierung der Ketogruppe mit einer absolut alkoholischen Lösung von Natriumäthylat bei 190° durchführen läßt; die hierbei entstehende Lactondicarbonsäure vom Schmelzp. 270° ist ein Stereoisomeres der vorhergehenden.

Brenzreaktion des Oxo-stadensäure-trimethylesters.

Zu einem wichtigen Ergebnis führt die thermische Zersetzung des Oxo-stadensäure-trimethylesters. Während nämlich Desoxy-biliansäure-trimethylester, Iso-desoxy-biliansäure-trimethylester und Cheno-desoxy-biliansäure-trimethylester im Hochvakuum unzersetzt destillieren, spaltet der Oxo-stadensäure-trimethylester $C_{27}H_{42}O_7$ unter denselben Bedingungen 1 Mol. Methylalkohol ab und liefert ein ungesättigtes Lacton $C_{26}H_{40}O_6$. In einer früheren Abhandlung[1]) ist auseinander gesetzt worden, daß vermutlich nur dann durch thermische Zersetzung eines alicyclischen Keton-carbonsäureesters ein ungesättigtes Lacton gebildet würde, wenn die cyclisch gebundene Carbonylgruppe in γ- oder δ-Stellung zur Carboxylgruppe steht und wenn die carboxylhaltige Seitenkette an einem der Ketogruppe benachbarten Ringkohlenstoffatom haftet. Für die Oxo-stadensäure kommt daher nur die Stellung 13 oder vielleicht 8 der Ketogruppe in Betracht (vgl. die Formeln am Schluß des Abschnitts).

Oxy-litho-biliansäure.

Ganz anders wie bei der β-Dehydro-hyo-desoxy-cholsäure und der Dioxy-allo-cholansäure verläuft die Oxydation mit Natriumhypobromit bei der natürlichen Hyo-desoxy-cholsäure. Hierbei entsteht nämlich in guter Ausbeute eine Oxy-tricarbonsäure $C_{24}H_{38}O_7$, eine *Oxy-litho-biliansäure*, die bei der Reduktion mit Eisessig und Jodwasserstoff in Litho-biliansäure übergeht. In der Lithobiliansäure ist, wie Wieland bewiesen hat, der Ring I zwischen C_2 und C_3 aufgespalten; dasselbe gilt natürlich auch für die Oxy-lithobiliansäure; die *eine* Hydroxylgruppe der Hyo-desoxy-cholsäure muß also an C_2 oder C_3 stehen. Im

[1]) Windaus u. Bohne, A. 442, 7 (1925).

Digitized by Google

vorigen Abschnitt ist die Oxo-stadensäure beschrieben, bei deren Bildung der Ring I zwischen C_3 und C_4 aufgebrochen ist; die Kombination beider Beobachtungen beweist die Stellung 3 für die *eine* Hydroxylgruppe der Hyo-desoxy-cholsäure.

Oxy-litho-biliansäure gehört zur Cholansäuregruppe. Da bei der Oxydation der natürlichen Hyo-desoxy-cholsäure mit Natriumhypobromit keine sterische Umlagerung erfolgen dürfte, gehört auch die Hyo-desoxy-cholsäure in die Cholansäure-gruppe. Indessen gelingt es auch hier leicht, in die stereoisomere Allocholansäure-reihe zu gelangen. Wird Oxy-litho-biliansäure mit Natriumäthylat erhitzt, spaltet sie 1 Mol. Wasser ab und bildet eine ungesättigte Säure, die *Litho-biliensäure*, $C_{24}H_{36}O_6$, die bei der katalytischen Hydrierung in eine gesättigte Tricarbonsäure $C_{24}H_{38}O_6$ übergeht. Diese *„Allo-litho-biliansäure"* ist nicht mit der Litho-biliansäure identisch, sie liefert aber bei der thermischen Zersetzung dieselbe *Brenz-litho-biliansäure* wie diese; sie ist also ein Stereoisomeres der Litho-biliansäure und kann sich von dieser nur durch die Anordnung der Substituenten an C_1 unterscheiden.

Noch auf einem anderen Wege kann man von der Oxy-litho-biliansäure zur Allo-litho-biliansäure gelangen. Wird der Trimethylester der Oxy-litho-biliansäure vorsichtig mit Chromsäureanhydrid oxydiert, erhält man den Oxo-litho-biliansäure-trimethylester; dieser Ester ist unbeständig wie derjenige der α-Dehydro-hyo-desoxy-cholsäure; beim Erwärmen mit methylalkoholischer Säure lagert er sich in den Trimethylester der Oxo-allo-litho-biliansäure um, der bei der Reduktion nach Clemmensen Allo-litho-biliansäure-trimethylester liefert.

Der Oxo-litho-biliansäure-trimethylester und das isomere Allo-derivat sind dadurch ausgezeichnet, daß die ihnen zugrunde liegenden Keto-tricarbonsäuren unbeständig sind; sie verlieren sehr leicht Kohlendioxyd und gehen dabei in *dieselbe Keto-dicarbonsäure* $C_{23}H_{36}O_5$ über. Diese Keto-dicarbonsäure erhält man auch bei der direkten Oxydation der Oxy-litho-biliansäure mit Chromsäureanhydrid. Diese leicht erfolgende Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Keto-tricarbonsäure beweist, daß es sich um eine β-Ketocarbonsäure handeln muß. Für die in β-Stellung zu einem Carboxyl befindliche Ketogruppe steht,

Digitized by Google

wie ein Blick auf die Formel der Litho-biliansäure zeigt, nur die Stellung 13 zur Verfügung.[1])

Aus dem mitgeteilten experimentellen Material ergibt sich also mit voller Gewißheit, daß die natürliche Hyo-desoxy-cholsäure die Formel einer 3,13-Dioxy-cholansäure besitzt.[2])

Ebenso scheint mir aus unseren Versuchen, besonders aus dem leichten Übergang der 3,13-Dioxo-cholansäure in die 3,13-Dioxo-allo-cholansäure, mit Sicherheit hervorzugehen, daß die sterische Verschiedenheit zwischen Cholansäure und Allocholansäure nur auf der verschiedenen *sterischen Anordnung der Gruppen am* C_1 *beruht.* Die beiden Sechsringe I und III sind also in einem Falle in *cis-*, in dem anderen Falle in *trans-*Stellung miteinander verknüpft.

Es läßt sich wahrscheinlich machen, daß die Cholansäure die *cis-*, die Allo-cholansäure die *trans-*Anordnung enthält, und zwar auf Grund folgender experimentell ermittelter Tatsachen:

1. Litho-biliansäure und Allo-litho-biliansäure geben dieselbe Brenzsäure; bei einer der beiden Säuren geht also beim Ringschluß eine Umlagerung vor sich, und zwar höchst wahrscheinlich bei der *trans-*Säure, denn vermutlich wird die Brenzsäure den neu gebildeten Fünfring in der hier bevorzugten *cis-*Stellung enthalten.

2. Iso-litho-biliansäure und Stadensäure geben zwei verschiedene Brenzsäuren, hier bleibt also bei der Brenzreaktion die ursprünglich vorhandene sterische Anordnung am C_1 erhalten, da dieses nicht in α-Stellung zum Carboxyl steht.

3. Brenz-litho-biliansäure und Brenz-iso-litho-biliansäure geben bei der Clemmensen-Reduktion dieselbe *Desoxy-brenzlitho-biliansäure* $C_{23}H_{38}O_2$; sie enthalten also dieselbe Anordnung an C_1, und zwar ist diese nach 1. die *cis-*Konfiguration. Dann besitzt aber nach 2. auch die Iso-litho-biliansäure, die zur Cholansäure-reihe gehört, die *cis-*Konfiguration. Die Allo-cholan-

---

[1]) Die Stellung 22 in der Seitenkette kommt nicht in Betracht, weil dann auch die unzersetzt destillierende β-Dehydro-hyo-desoxy-cholsäure eine β-Ketosäure sein müßte.

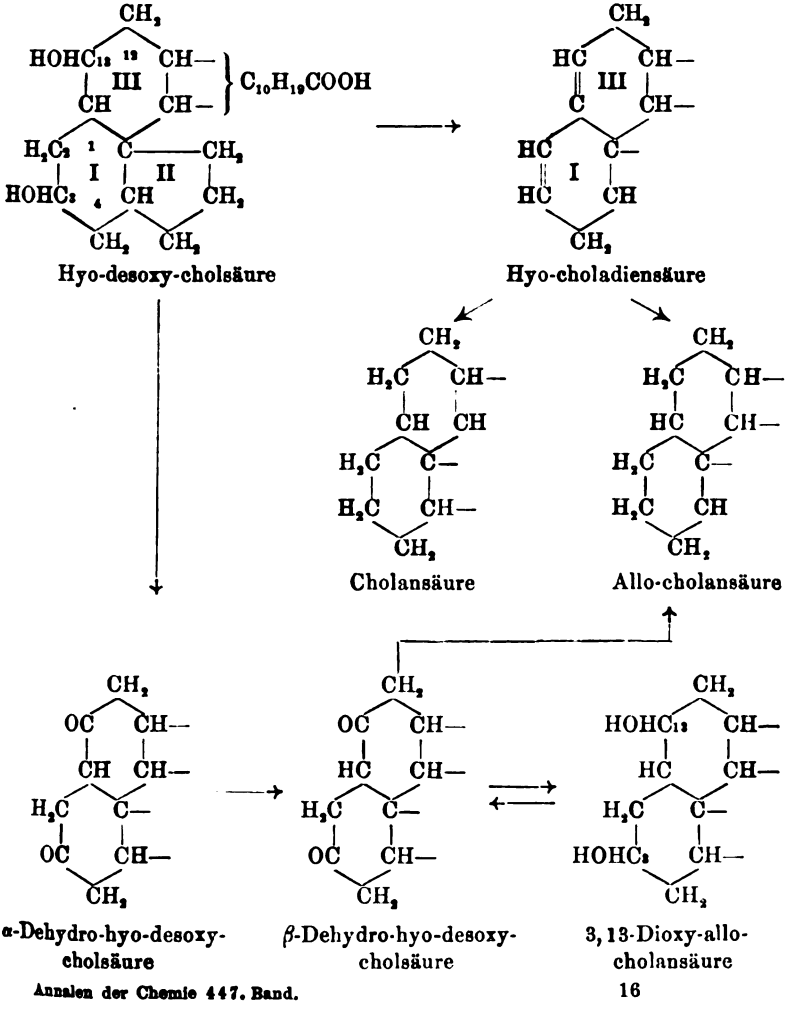
[2]) Dieselbe Formel ist auch für die Cheno-desoxy-cholsäure als wahrscheinlichste in Betracht gezogen worden. Seither haben wir gefunden, daß die Cheno-desoxy-cholsäure eine 3,12-Dioxy-cholansäure ist.

Digitized by Google

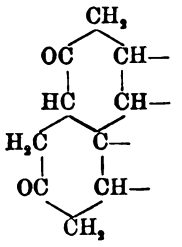
säure und die anderen Allo-derivate gehören dann zu den *trans*-Formen.

Als bemerkenswertes Ergebnis dieser Betrachtungen sehe ich den Nachweis an, daß die Cholansäure und das Koprosterin *cis-Dekalin*-derivate, die Allo-cholansäure und das Cholesterin *trans-Dekalin*-derivate darstellen.

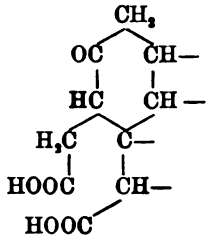
Formelübersicht.



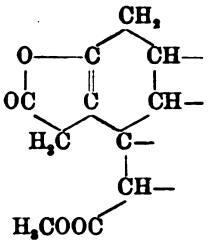
Digitized by Google



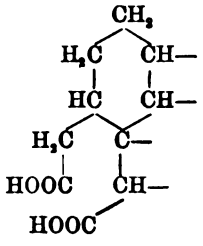
β-Dehydro-hyodesoxy-cholsäure



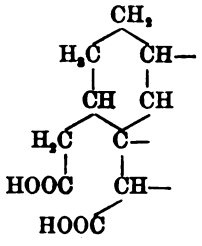
Oxo-stadensäure



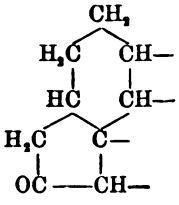
Enol-lacton-dicarbonsäureester



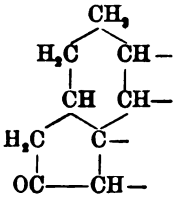
Stadensäure



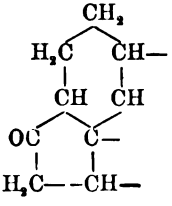
Iso-litho-biliansäure



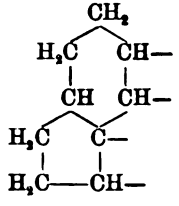
Brenz-stadensäure



Brenz-iso-litho-biliansäure

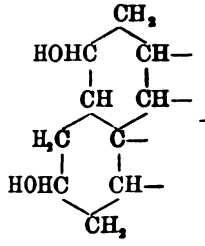


Brenz-litho-biliansäure

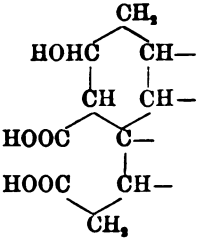


Desoxy-brenz-iso-lithobiliansäure
= Desoxy-brenz-lithobiliansäure

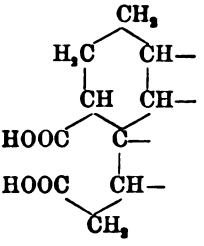
Digitized by Google



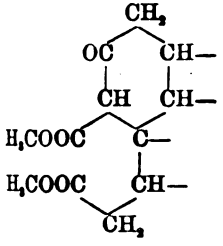
Hyo-desoxy-cholsäure



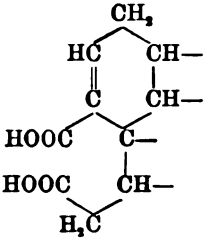
13-Oxy-litho-biliansäure



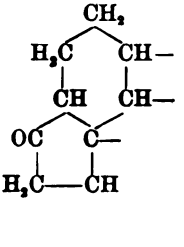
Lithobiliansäure



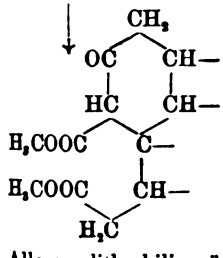
Oxo-lithobiliansäure-trimethylester



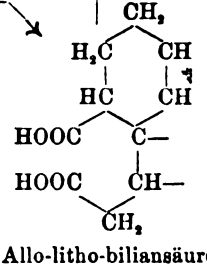
Litho-biliensäure



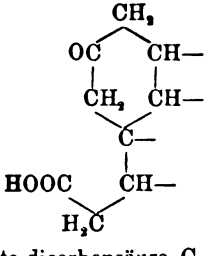
Brenz-litho-biliansäure



Allo-oxo-litho-biliansäure-trimethylester



Allo-litho-biliansäure



Keto-dicarbonsäure $C_{23}H_{36}O_5$.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Hyo-desoxy-cholsäure $C_{24}H_{40}O_4$.

Die Darstellung und die Eigenschaften der Säure sind bereits in der ersten Mitteilung beschrieben. Wir haben noch ein *Diacetylderivat* bereitet: 1 g Hyo-desoxy-cholsäure wird in 15 ccm reinem Pyridin gelöst und die Lösung mit 10 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 24 Stunden gießt man die Mischung in Wasser und krystallisiert die ausfallende Diacetylverbindung aus Alkohol um; sie bildet lange, feine Nadeln, die bei 106° schmelzen. Charakteristisch ist der Methylester, der in der üblichen Weise mittels einer ätherischen Diazomethanlösung dargestellt wurde; er krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 100°. Mit Methylmagnesiumjodid entwickelt er kein Methan.

3,975 mg Subst.: 10,345 mg CO_2, 3,390 mg H_2O.

$C_{29}H_{46}O_5$	Ber. C 70,97	H 9,46
	Gef. „ 71,00	„ 9,45.

Dehydro-hyo-desoxy-cholsäuren $C_{24}H_{36}O_4$.

Die α-Säure vom Schmelzp. 161—162° ist bereits beschrieben. Ihre Überführung in die β-Säure geschieht folgendermaßen:

10 g α-Säure werden in 200 ccm Eisessig gelöst, die Lösung wird mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt die β-Säure in feinen Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 209—210° schmelzen; gegenüber Lösungsmitteln verhält sie sich wie die α-Säure, in Äther ist sie indessen noch schwerer löslich.

3,307 mg Subst.: 9,000 mg CO_2, 2,830 mg H_2O.

$C_{24}H_{36}O_4$	Ber. C 74,18	H 9,34
	Gef. „ 74,25	„ 9,58.

0,2095 g Subst.: 10,838 g Naphtalin, 0,35° Erniedrigung. — 0,4706 g Subst.: 10,838 g Naphtalin, 0,78° Erniedrigung.

$C_{24}H_{36}O_4$	Mol.-Gew. Ber. 388	Gef. 381, 384.

Auch bei der Destillation im Vakuum findet der Übergang der α- in die β-Säure statt: α-Säure wurde aus einer kleinen Retorte unter 4 mm Druck destilliert; das übergehende Öl erstarrte zunächst glasig, wurde aber bald krystallin. Nach zwei-

Digitized by Google

maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol besaß die destillierte Säure den Schmelzp. 209° der β-Säure.

Während die α-Diketosäure von kalter $^n/_5$-Sodalösung innerhalb 12 Stunden nicht merklich verändert wird, ist $^n/_5$-Kalilauge unter diesen Bedingungen schon wirksam: 0,7 g fein gepulverte α-Säure wurden in 70 ccm $^n/_5$-Kalilauge gelöst; nach dem Stehen über Nacht war die Lösung gelb gefärbt; das vorsichtig mit kalter verdünnter Salzsäure ausgefällte Reaktionsprodukt wurde aus Essigester und dann aus Aceton umkrystallisiert, es schmolz bei 209° und erwies sich als β-Diketosäure.

Die α- und die β-Diketosäure unterscheiden sich außer durch den Schmelzpunkt besonders durch ihr Drehungsvermögen.

α-Säure: 0,187 g, 10 ccm 96-proc. Alkohol, 18°, $\alpha = -1°14'$

$$[\alpha]_D^{18°} = -65{,}9°.$$

β-Säure. Kein nachweisbares Drehungsvermögen.

Der *Methylester der α-Diketosäure*, der bei 139° schmilzt, ist schon beschrieben; er zeigt ein sehr ähnliches Drehungsvermögen wie die Säure selbst.

0,25 g, 10 ccm Methylalkohol, 15°, $\alpha = -1°43'$

$$[\alpha]_D^{15°} = -68{,}68°.$$

Der *Methylester* der β-Diketosäure wurde in der üblichen Weise mittels einer ätherischen Diazomethanlösung bereitet; er krystallisierte aus Äther-Petroläther in kurzen, breiten Nadeln vom Schmelzp. 148°; er zeigte kein nachweisbares Drehungsvermögen und gab mit dem α-Methylester eine deutliche, wenn auch geringe Schmelzpunktserniedrigung.

2,978 mg Subst.: 8,152 mg CO_2, 2,596 mg H_2O. — 4,414 mg lieferten bei der Methoxylbestimmung 2,452 mg AgJ.

$C_{25}H_{38}O_4$	Ber. C 74,57	H 9,53	OCH_3 7,71
	Gef. „ 74,71	„ 9,75	„ 7,85.

Hydrierung der β-Diketosäure: Dioxy-allo-cholansäure.

Eine Lösung von 1 g β-Diketosäure in 20 ccm Eisessig wird bei Zimmertemperatur mit 0,5 g Platinschwarz in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt; es werden 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen; das in Eisessig schwer lösliche Hydrierungsprodukt scheidet sich schon während der Reaktion aus; abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, liefert es feine Nadeln, die bei 273—274° schmelzen.

3,057 mg Subst.: 8,206 mg CO_2, 2,880 mg H_2O.

$C_{24}H_{40}O_4$	Ber. C 73,47	H 10,21
	Gef. „ 73,24	„ 10,54.

Digitized by Google

Methylester: Mit einer ätherischen Diazomethanlösung behandelt, liefert die Säure einen in Nadeln krystallisierenden Ester, der bei 181° schmilzt; im Vakuum destilliert er unzersetzt.

2,905 mg Subst.: 7,832 mg CO_2, 2,745 mg H_2O.

$C_{25}H_{42}O_4$	Ber. C 73,83	H 10,41
	Gef. „ 73,93	„ 10,58.

Bei der Hydrierung der α-Diketosäure entsteht ebenfalls die Dioxy-allo-cholansäure.

Wird die Dioxy-allo-cholansäure mit Chromsäureanhydrid unter Bedingungen oxydiert, die bei der natürlichen Hyo-desoxycholsäure ausschließlich zu der α-Diketosäure führen, bildet sich sofort und ausschließlich die β-Diketosäure vom Schmelzp. 210°.

2,834 mg Subst.: 7,700 mg CO_2, 2,384 mg H_2O.

$C_{24}H_{36}O_4$	Ber. C 74,23	H 9,27
	Gef. „ 74,14	„ 9,41.

Kondensation zwischen der β-Diketosäure und Anisaldehyd.

Aus ihren Untersuchungen über die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf Ketonsäuren der Gallensäure-reihe haben Borsche und Frank[1]) den Schluß gezogen, „daß nur die reaktivierten CH_2-Reste im Ringe I zur Kondensation mit Aldehyden befähigt sind"; dementsprechend haben sie z. B. aus der Dehydro-desoxycholsäure (3,7-Dioxocholansäure) eine Dibenzalverbindung erhalten, während bei der 7,13-Dioxo-cholansäure jede Reaktion ausblieb. Demgemäß würde die Dehydro-hyo-desoxy-cholsäure, wenn das Sauerstoffatom an C_3 haften würde, eine Di-benzalverbindung, wenn es an C_2 oder C_4 haften würde, vermutlich eine Mono-benzalverbindung liefern, während in einer beliebigen anderen Stellung die Reaktion ausbleiben sollte.

Wir haben die entsprechenden Versuche mit Anisaldehyd an der α- und β-Diketosäure durchgeführt und haben, wie wegen der Labilität der α-Diketosäure zu erwarten war, aus beiden Dehydrosäuren dasselbe schön krystallisierte Kondensationsprodukt erhalten; es ist keine Di-anisal-, sondern eine Mono-anisalverbindung. Das Ergebnis dieses Versuchs spricht gegen die 3-Stellung einer Hydroxylgruppe in der Hyo-desoxy-chol-

[1]) B. 57, 1374 (1924).

Digitized by Google

säure, doch ist zu berücksichtigen, daß die Regel von Borsche und Frank für die Cholan-reihe abgeleitet ist, während es sich bei unserer Mono-anisalverbindung um ein Derivat der Allocholansäure handelt:

Zu einer Lösung von 1 g β-Diketosäure in 20 ccm 1,5-proc. Kalilauge setzt man 1 g frisch destillierten Anisaldehyd und schüttelt so lange, bis der Aldehyd in Lösung gegangen ist. Nach dem Stehen über Nacht hat sich eine Gallerte gebildet, die mit warmem Wasser in Lösung gebracht wird; aus der erhaltenen Lösung wird die Mono-anisalverbindung vorsichtig mit verdünnten Säuren ausgefällt, abgesaugt und getrocknet; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äthylalkohol–Petroläther erhält man sie in schönen, schwach gelb gefärbten Nadelbüscheln, deren Schmelzpunkt bei 203° liegt.

2,992 mg Subst.: 8,281 mg CO_2, 2,293 mg H_2O. — 4,192 mg Subst.: 1,794 mg AgJ.

$C_{32}H_{42}O_5$	Ber. C 75,84	H 8,36	OCH_3 6,10	
	Gef. „ 75,51	„ 8,57	„ 5,70.	

Wie schon erwähnt, lieferte die α-Diketosäure bei der unter genau denselben Bedingungen durchgeführten Kondensation dieselbe Mono-anisalverbindung vom Schmelzp. 203°.

13-Oxo-stadensäure, $C_{24}H_{36}O_7$.

a) *mit Kaliumpermanganat.* 3 g β-Diketosäure wurden in 100 ccm 2 n-Ammoniak gelöst, die Lösung wurde mit 1200 ccm einer 0,25-proc. Kaliumpermanganatlösung versetzt und 12 Stunden stehen gelassen; dann wurde der ausgeschiedene Braunstein abfiltriert, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der entstandene voluminöse Niederschlag, nachdem er sich abgesetzt hatte und die darüber stehende Lösung abdekantiert war, abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Das so gewonnene Material krystallisierte in kleinen Drusen und schmolz unscharf bei 223°. Erst nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde ein konstanter Schmelzpunkt von 245° erreicht. Ausbeute 40 Proc. Leichter gelingt die Reindarstellung der Säure, wenn man das Rohprodukt in den Trimethylester vom Schmelzp. 128 bis 129° verwandelt und diesen durch Verseifen in die reine Oxo-stadensäure überführt.

Digitized by Google

b) *mit Kaliumhypobromit.* 10 g reine, fein gepulverte β-Diketosäure wurden in 400 ccm Wasser aufgeschlämmt und durch einen geringen Überschuß von verdünnter Kalilauge in Lösung gebracht. Die so erhaltene Lösung wurde in eine aus 25 g Kaliumhydroxyd, 25 g Brom und 500 ccm Wasser bereitete Hypobromitlauge eingegossen und die entstehende Emulsion so lange auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Lösung klar geworden war; dies dauerte etwa 3 Stunden, dann wurde das überschüssige Hypobromit mit schwefliger Säure reduziert, die entstandene Oxo-stadensäure ausgefällt, abgesaugt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen; sie wurde dann mit 100 ccm Essigester übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt; nach dem Konzentrieren der Lösung wurden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus wenig reinem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 6,5 g.

Die Identität dieser Säure mit derjenigen, die bei der Oxydation der β-Diketosäure mit Kaliumpermanganat entsteht, wurde durch Bereitung des charakteristischen Trimethylesters vom Schmelzp. 129° nachgewiesen.

Auch die *α-Diketosäure* gibt mit Kaliumhypobromit und Kaliumpermanganat die 13-Oxo-stadensäure, aber in etwas schlechterer Ausbeute.

Bemerkenswert ist es, daß auch die *3,13-Dioxy-allo-cholansäure* durch Hypobromit zur Oxo-stadensäure oxydiert wird, während die natürliche Hyo-desoxy-cholsäure durch dieses Reagens in die 13-Oxy-litho-biliansäure verwandelt wird.

Analyse der Oxo-stadensäure:

2,575 mg Subst.: 6,211 mg CO_2, 1,996 mg H_2O.

$C_{24}H_{36}O_7$	Ber. C 66,02	H 8,32
	Gef. „ 65,80	„ 8,67.

0,0632 g Subst.: 4,3 ccm $^n/_{10}$-Lauge.

$C_{24}H_{36}O_7$ (dreibasisch) Äquivalentgew. Ber. 145 Gef. 150.

Trimethylester. Der mit Diazomethan in der üblichen Weise bereitete Trimethylester wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und so in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 129—130° erhalten.

3,182 mg Subst.: 7,900 mg CO_2, 2,402 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O_7$	Ber. C 67,77	H 8,85
	Gef. „ 67,73	„ 8,45.

Digitized by Google

Zur Verseifung wurde 1 g Ester in 50 ccm Methylalkohol und 5 ccm 20-procent. Kalilauge gelöst, die Lösung wurde 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, auf ein kleines Volum eingedampft und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedenen Flocken wurden aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, sie schmolzen bei 245° und erwiesen sich als Oxo-stadensäure.

Nitro-oxo-stadensäure.

1 g Oxo-stadensäure wurde mit 7 ccm HNO_3 (1,20) übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbad so lange (etwa 40 Minuten) erwärmt, bis die Entwicklung von Stickoxyden aufhörte. Die Oxo-stadensäure ging zunächst in Lösung, nach einiger Zeit aber begann die Abscheidung von Krystallen, die sich über Nacht noch vermehrten. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert; sie schmolzen dann bei 217—218° und erwiesen sich als stickstoffhaltig.

2,696 mg Subst.: 5,886 mg CO_2, 1,774 mg H_2O. — 4,526 mg Subst.: 0,117 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{24}H_{35}O_9N$	Ber. C 59,98	H 7,32	N 2,91
	Gef. „ 59,57	„ 7,36	„ 2,96.

0,1590 mg Subst. verbrauchten 8,05 ccm 0,1254 n-Lauge.

Äquivalentgew. $C_{24}H_{35}O_9N$ (dreibas.) Ber. 160 Gef. 158.

Der in der üblichen Weise bereitete *Trimethylester* krystallisierte aus verdünntem Methylalkohol in Nadeln und schmolz bei 176—177°.

2,814 mg Subst.: 6,363 g CO_2, 2,021 mg H_2O. — 7,540 mg Subst.: 0,204 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{27}H_{41}O_9N$	Ber. C 61,92	H 7,90	N 2,67
	Gef. „ 61,72	„ 8,03	„ 3,08.

Hydrierung der Oxo-stadensäure.

0,5 g Oxo-stadensäure wurden in Eisessig gelöst und die Lösung mit Platinschwarz und Wasserstoff so lange geschüttelt, bis das 1 Mol. Wasserstoff entsprechende Volum aufgenommen war. Beim Verdünnen der filtrierten Lösung mit Wasser krystallisierte die Lacton-dicarbonsäure in feinen Nadeln vom Schmelzp. 226—227° aus; sie veränderte beim Umkrystallisieren ihren Schmelzpunkt nicht.

Digitized by Google

3,020 mg Subst.: 7,577 mg CO_2, 2,318 mg H_2O.

$C_{24}H_{36}O_6$	Ber. C 68,56	H 8,58
	Gef. „ 68,45	„ 8,59.

Der in der üblichen Weise bereitete *Methylester* der *Lactondicarbonsäure* krystallisiert aus Methylalkohol in Blättchen und schmilzt bei 148°.

2,724 mg Subst.: 7,016 mg CO_2, 2,255 mg H_2O.

$C_{26}H_{40}O_6$	Ber. C 69,67	H 8,93
	Gef. „ 70,27	„ 9,26.

Wird die Lacton-dicarbonsäure in überschüssiger Kalilauge gelöst und mit Kaliumhypobromit oxydiert, bildet sich die Oxostadensäure zurück.

Eine isomere Lacton-dicarbonsäure erhält man, wenn man die Hydrierung der Oxo-stadensäure mit Natriumäthylat und absolutem Alkohol vornimmt. 1 g Oxo-stadensäure wurde mit der Auflösung von 1 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol 10 Stunden auf 190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Säure abgeschieden und aus Essigsäure umkrystallisiert; es bildet lange glänzende Nadeln, die bei 270° schmelzen. Die Säure ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. Im Vakuum von 0,3 mm siedet sie unzersetzt.

2,836 mg Subst.: 7,100 mg CO_2, 2,042 mg H_2O.

$C_{24}H_{36}O_6$	Ber. C 68,56	H 8,58
	Gef. „ 68,31	„ 8,06.

Die isomere Lacton-dicarbonsäure vom Schmelzp. 226—227° geht beim Erwärmen mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung ebenfalls in das Isomere vom Schmelzp. 270° über.

Der Dimethylester der Lacton-dicarbonsäure, Schmelzpunkt 270°, krystallisiert aus Methylalkohol in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 148°; er gibt mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden isomeren Dimethylester eine Schmelzpunktserniedrigung.

2,643 mg Subst.: 6,757 mg CO_2, 2,170 mg H_2O.

$C_{26}H_{40}O_6$	Ber. C 69,67	H 8,93
	Gef. „ 69,76	„ 9,19.

Schon beschrieben ist die Brenzreaktion der Oxo-stadensäure, die bei 260° eine Enol-lacton-dicarbonsäure, über 300° eine Ketomonocarbonsäure liefert. Auch die Bildung des Enol-

Digitized by Google

lacton-dicarbonsäureesters beim Erhitzen des Oxo-stadensäure-trimethylesters ist schon veröffentlicht.[1])

Reduktion der Oxo-stadensäure nach L. Wolff.

2 g Oxo-stadensäure wurden in etwa 20 ccm Methylalkohol gelöst, die Lösung wurde mit 2 ccm Eisessig und 1 ccm Hydrazinhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit begann die Hydrazinverbindung in feinen Nadelbüscheln auszufallen; die Krystalle abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen, schmolzen bei 228° Ausbeute 1,7 g.

Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich; die Analyse ergibt, daß 1 Mol. Säure $C_{24}H_{36}O_7$ mit 2 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser reagiert hat.

3,050 mg Subst.: 6,953 mg CO_2, 2,429 mg H_2O. — 3,957 mg Subst.: 0,410 ccm N (20,5° 769 mm).

$C_{24}H_{40}O_5N_4$	Ber. C 62,02	H 8,60	N 12,07
	Gef. „ 62,20	„ 8,91	„ 12,21.

Zur Überführung in die carbonylfreie Säure werden 0,5 g Hydrazin-verbindung mit einer Auflösung von 0,5 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol 8 Stunden auf 190° erhitzt. Der Inhalt von 4 Rohren wird mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich das Natriumsalz der Iso-litho-biliansäure in ziemlich großen Krystallen abzuscheiden beginnt. Ein zu starkes Eindampfen der Lösung ist zu vermeiden. Die Krystalle werden scharf abgesaugt, in Wasser gelöst, die Lösung wird mit wenig Äther versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Hierbei fällt die Iso-litho-biliansäure in leicht filtrierbarer Form aus; sie wird aus Eisessig umkrystallisiert und zur vollständigen Reinigung in den Trimethylester verwandelt. Dieser krystallisiert aus wasserfreiem Methylalkohol in großen Tafeln; in Äther ist er spielend löslich, aus Ligroin läßt er sich leicht rein gewinnen und schmilzt dann bei 104°.

3,189 mg Subst.: 8,155 mg CO_2, 2,832 mg H_2O. — 3,898 mg Subst.: 6,001 mg AgJ.

[1]) Windaus u. Bohne, A. 442, 15 (1925). Die Oxo-stadensäure ist in dieser Arbeit als Hyo-desoxy-biliansäure bezeichnet.

Digitized by Google

$C_{27}H_{44}O_6$	Ber. C 69,78	H 9,55	OCH_3 20,04
	Gef. „ 69,76	„ 9,94	„ 19,90.

Durch Verseifen erhält man die freie Iso-litho-biliansäure vom Schmelzp. 262°.

Brenz-iso-litho-biliansäure. 0,5 g Iso-litho-biliansäure wurden 15 Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht und nach dem Abdampfen des Essigsäureanhydrids im Hochvakuum destilliert. Die Destillation wurde unterbrochen, als das Destillat sich braun zu färben begann. Das übergehende Öl wurde im Retortenhals krystallin, es wurde aus wenig Äther und dann aus Aceton umkrystallisiert; die Brenzsäure krystallisiert in durchsichtigen Blättchen vom Schmelzp. 168°; sie ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Analyse des im Vakuum bei 100° getrockneten Materials ergab Analysenwerte, die auf die Formel $C_{23}H_{36}O_3 + {}^1/_2 H_2O$ stimmten. Richtige Analysenwerte lieferte der *Methylester*. Dieser wurde in der üblichen Weise mittels einer ätherischen Diazomethanlösung bereitet, er wurde zunächst aus Petroläther und dann aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und so in langen Nadeln vom Schmelzp. 82° erhalten.

3,102 mg Subst.: 8,480 mg CO_2, 2,848 mg H_2O. — 3,909 mg Subst.: 2,469 mg AgJ.

$C_{24}H_{38}O_3$	Ber. C 76,95	H 10,23	OCH_3 8,29
	Gef. „ 76,81	„ 10,58	„ 8,36.

Die Verseifung des Esters liefert die Brenz-isolitho-biliansäure zurück.

Die für den Vergleich dienende Iso-litho-biliansäure wurde nach der Vorschrift von Borsche und Hallwaß[1]) aus Cholsäure gewonnen; sie wurde ebenfalls in die Brenz-iso-lithiobiliansäure und ihren Ester verwandelt. Die Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte der zu vergleichenden Stoffe waren identisch.

Die Mutterlaugen des iso litho-biliansauren Natriums wurden mit Äther übersättigt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren bei etwa 240°. Dieses Rohprodukt wurde mit Diazomethan verestert und das entstandene Estergemisch aus reinem Methyl-

[1]) B. 55, 3330 (1922).

Digitized by Google

alkohol umkrystallisiert. Neben einer geringen, bei 94° schmelzenden, ziemlich schwer löslichen Fraktion, wurde als Hauptprodukt ein Methylester vom Schmelzp. 88° erhalten; er zeigt denselben Schmelzpunkt wie der Trimethylester der Stadensäure und gibt mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung; auch die analytische Zusammensetzung ist dieselbe.

3,017 mg Subst.: 7,692 mg CO_2, 2,660 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O_6$	Ber. C 69,78	H 9,55
	Gef. „ 69,55	„ 9,87.

Der *Trimethylester* lieferte bei der Verseifung eine Tricarbonsäure $C_{24}H_{38}O_6$ vom Schmelzp. 239—240°, die in ihren Eigenschaften der Stadensäure entsprach.

3,379 mg Subst.: 8,490 mg CO_2, 2,770 mg H_2O.

$C_{24}H_{38}O_6$	Ber. C 68,20	H 9,07
	Gef. „ 68,52	„ 9,17.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Säure ebenfalls in die *Brenzsäure* verwandelt; diese schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 156°; sie wurde durch ihren Äthylester charakterisiert: 0,1 g Brenzstadensäure wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure 30 Minuten unter Rückfluß erwärmt; dann wurde die Lösung mit viel Äther versetzt, der Äther mit Wasser ausgeschüttelt, verdampft und der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert; der so gewonnene Äthylester krystallisierte in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 106°.

2,882 mg Subst.: 8,170 mg CO_2, 2,814 mg H_2O. — 3,241 mg Subst.: 1,868 mg AgJ.

$C_{25}H_{40}O_3$	Ber. C 77,32	H 10,39	OCH_3 11,9
	Gef. „ 77,34	„ 10,92	„ 11,1.

Die für den Vergleich notwendige Stadensäure aus Cholesterin hat Herr Grabbe dargestellt und durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Derivate ihre Identität mit der Stadensäure aus Schweinegallensäure festgestellt.

13-Oxy-lithobiliansäure $C_{24}H_{38}O_7$.

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Kaliumhypobromit, die aus 8 g Kaliumhydroxyd, 80 ccm Wasser und 8 g Brom bereitet ist, gibt man eine Lösung von 2 g Hyo-desoxy-cholsäure in 40 ccm 2-proc. Kalilauge, verdünnt das Ganze auf 350 ccm

Digitized by Google

und läßt über Nacht bei 5° stehen; dann zersetzt man das überschüssige Hypobromit mit Natriumsulfit, säuert mit verdünnter Salzsäure an und filtriert das ausgefällte Reaktionsprodukt ab; es wird dann in Essigester gelöst und die Lösung nach dem Trocknen auf ein kleines Volum eingedampft; dabei scheidet sich die Oxy-lithobiliansäure in prachtvollen Nadeln aus; nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmilzt sie bei 257°.

2,997 mg Subst.: 7,253 mg CO_2, 2,303 mg H_2O.

$C_{24}H_{38}O_7$	Ber. C 65,72	H 8,74
	Gef. „ 66,02	„ 8,60.

Oxy-litho-biliansäure-trimethylester. 1 g in Äther aufgeschlämmte Säure wurde mittels ätherischer Diazomethanlösung in der üblichen Weise verestert. Der gebildete Trimethylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 117—118°, prachtvolle Nadeln.

3,003 mg Subst.: 7,458 mg CO_2, 2,409 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O_7$	Ber. C 67,46	H 9,23
	Gef. „ 67,75	„ 9,14.

Nachweis der Hydroxylgruppe nach Zerewitinoff. 0,2580 g Trimethylester entwickelten 16,3 ccm CH_4 (25°, 736 mm).

1 OH	Ber. 3,54	Gef. 3,90.

Bei der *Brenzreaktion* entsteht aus der Oxy-litho-biliansäure durch Abspaltung von 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. H_2O eine ungesättigte Keto-mono-carbonsäure vom Schmelzp. 168—169°, die nicht weiter untersucht worden ist.

Litho-biliansäure aus Oxy-lithobiliansäure.

2 g Oxy-lithobiliansäure werden mit einem Gemisch von 20 ccm Eisessig, 20 g Jodwasserstoff (2,0) und 1 g rotem Phosphor 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Phosphors fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, löst es in 30 ccm Eisessig und kocht die Lösung 2 Stunden mit Zinkstaub; dann wird wieder filtriert, mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Rohprodukt in möglichst wenig heißem Eisessig gelöst. Im Laufe einiger Stunden scheidet sich die Lithobiliansäure als körniger Niederschlag aus, der zuerst gründlich mit Äther gewaschen und dann so lange aus Eisessig umkrystallisiert wird, bis der Schmelzp. 279° erreicht ist.

Digitized by Google

2,879 mg Subst.: 7,192 mg CO_2, 2,348 mg H_2O.

$C_{24}H_{38}O_6$	Ber. C 68,21	H 9,07
	Gef. „ 68,17	„ 9,11.

Der mittels ätherischer Diazomethanlösung bereitete *Trimethylester* krystallisiert aus Methylalkohol in derben Nadeln vom Schmelzp. 112° und gibt mit Litho-biliansäure-trimethylester anderer Herkunft keine Depression.

2,818 mg Subst.: 7,216 mg CO_2, 2,429 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O_6$	Ber. C 69,72	H 9,55
	Gef. „ 69,87	„ 9,70.

Lithobiliensäure, $C_{24}H_{36}O_6$.

2 g Oxy-lithobiliansäure werden mit 20 ccm einer 5-proc. Natriumäthylatlösung 8 Stunden im Bombenrohr auf 195° erhitzt; die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; die ausgefällte Säure wird zunächst aus Essigsäure und dann aus Äther–Petroläther umkrystallisiert und so in langen Nadeln vom Schmelzp. 197° erhalten.

3,024 mg Subst.: 7,671 mg CO_2, 2,391 mg H_2O.

$C_{24}H_{36}O_6$	Ber. C 68,54	H 8,63
	Gef. „ 68,39	„ 8,85.

0,1423 g Subst. verbrauchten 10,34 $^n/_{10}$-Lauge.

Äquivalentgewicht. Ber. 145 Gef. 138.

Der *Trimethylester*, in der üblichen Weise mit Diazomethan bereitet, krystallisiert aus Äther–Petroläther in derben Nadeln vom Schmelzp. 99°. Im Hochvakuum destilliert er unzersetzt.

2,709 mg Subst.: 6,928 mg CO_2, 2,312 mg H_2O. — 4,454 mg Subst.: 6,715 mg AgJ.

$C_{27}H_{42}O_6$	Ber. C 70,10	H 9,09	OCH_3 20,10.
	Gef. „ 69,87	„ 9,34	„ 19,90.

Hydrierung der Litho-biliensäure: Allo-litho-biliansäure.

Eine Lösung der Litho-biliensäure in Eisessig nimmt beim Schütteln mit Platin und Wasserstoff sehr rasch ein Mol. Wasserstoff auf; die Allo-litho-biliansäure beginnt schon während der Hydrierung auszufallen; sie wird abfiltriert, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert und so in derben Nadeln vom Schmelzp. 212° erhalten; sie ist ziemlich leicht löslich in

Digitized by Google

Aceton, zunehmend schwerer löslich in Essigester, Äther und Petroläther.

2,954 mg Subst.: 7,358 mg CO_2, 2,452 mg H_2O.

$C_{24}H_{38}O_6$	Ber. C 68,20	H 9,07
	Gef. „ 68,25	„ 9,01.

5,193 mg Subst. verbrauchten 0,695 ccm $^n/_{10}$-Lauge.

Äquivalentgewicht. $C_{24}H_{38}O_6$ (dreibasisch). Ber. 144 Gef. 138.

Trimethylester: Der mit Diazomethan bereitete Ester krystallisiert aus Methylalkohol oder Äther–Petroläther in derben Nadeln vom Schmelzp. 101°; mit dem Litho-biliansäuretrimethylester gibt er eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

2,824 mg Subst.: 7,225 mg CO_2, 2,512 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O_6$	Ber. C 69,78	H 9,55
	Gef. „ 69,80	„ 9,95.

Brenz-litho-biliansäure aus Allo-litho-biliansäure.

Wird Allo-litho-biliansäure im Vakuum erhitzt, liefert sie ein farbloses Destillat, das rasch krystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure erhält man Nadeln vom Schmelzp. 201°, die mit Brenz-litho-biliansäure keine Depression geben. Der *Methylester* der Säure krystallisiert aus wäßrigem Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzp. 96° und gibt mit Brenz-litho-biliansäure-methylester keine Schmelzpunktserniedrigung.

2,803 mg Subst.: 7,885 mg CO_2, 2,525 mg H_2O.

$C_{24}H_{38}O_3$	Ber. C 76,95	H 10,23
	Gef. „ 76,74	„ 10,08.

6,347 mg Subst. verbrauchten 0,174 ccm $^n/_{10}$-Lauge.

Äquivalentgew. $C_{23}H_{36}O_3$ Ber. 360 Gef. 365.

Oxydation der Oxy-litho-biliansäure: $C_{24}H_{38}O_7 \longrightarrow C_{23}H_{36}O_5$.

Eine Lösung von 1,5 g Oxy-litho-biliansäure in 50 ccm Eisessig wird mit einer Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in 15 ccm 2n-Schwefelsäure versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach der Reduktion der überschüssigen Chromsäure mit schwefliger Säure gibt man zu der Lösung allmählich Wasser hinzu und bringt dadurch das Oxydationsprodukt zur Abscheidung. Aus Essigsäure umkrystallisiert, bildet es feine Blättchen, die bei 233° schmelzen und ziemlich schwer löslich in Äther, Aceton und kaltem Eisessig sind.

Digitized by Google

2,782 mg Subst.: 7,200 mg CO_2, 2,244 mg H_2O.

$C_{23}H_{36}O_5$	Ber. C 70,36	H 9,25
	Gef. „ 70,58	„ 9,01.

0,2415 g Subst. verbrauchten 12,9 ccm $^n/_{10}$-Lauge.

Äquivalentgew. $C_{23}H_{36}O_5$ (zweibasisch). Ber. 196 Gef. 187.

Der in der üblichen Weise mit Diazomethan dargestellte *Dimethylester* krystallisiert aus Methylalkohol in flachen Nadeln vom Schmelzp. 99°. Er destilliert unzersetzt im Hochvakuum.

2,983 mg Subst.: 7,828 mg CO_2, 2,479 mg H_2O.

$C_{25}H_{40}O_5$	Ber. C 71,39	H 9,59
	Gef. „ 71,59	„ 9,30.

Oxo-litho-biliansäure-trimethylester.

Eine Lösung von 1 g Ester in 20 ccm Eisessig wird vorsichtig und unter Kühlung mit einer Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in 20 ccm Essigsäure versetzt. Nach 1-stündigem Stehen wird die auf 0° abgekühlte Lösung mit Natriumbisulfit reduziert und das organische Material mit Äther ausgeschüttelt; der ätherische Extrakt wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen eingedampft; der Rückstand wird aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und in Nadelbüscheln vom Schmelzp. 78° erhalten.

3,482 mg Subst.: 8,628 mg CO_2, 2,803 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O_7$	Ber. C 67,73	H 8,85
	Gef. „ 67,61	„ 9,01.

Allo-oxo-litho-biliansäure-trimethylester.

1 g des Esters $C_{27}H_{42}O_7$ vom Schmelzp. 78° wird während 5 Stunden mit methylalkoholischer Salzsäure unter Rückfluß gekocht; die abgekühlte Lösung wird mit viel Wasser versetzt und das ausgefällte Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen; die mit einer verdünnten Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschene ätherische Lösung wird getrocknet, verdampft und der Rückstand mehrmals aus verdünntem Methylalkohol und aus Essigester–Petroläther umkrystallisiert. Der umgelagerte Ester schmilzt bei 127°, ist leicht löslich in Aceton und Essigester, schwerer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther, er krystallisiert in breiten Nadeln.

Digitized by Google

2,869 mg Subst.: 7,114 mg CO_2, 2,359 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O_7$	Ber. C 67,74	H 8,85
	Gef. „ 67,66	„ 9,20.

Die beiden Oxo-litho-biliansäure-trimethylester geben bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Kohlendioxyd die Ketodicarbonsäure $C_{23}H_{36}O_5$ vom Schmelzpunkt 232°, die oben beschrieben worden ist.

Reduktion nach Clemmensen.

1 g Oxo-litho-biliansäure-trimethylester vom Schmelzp. 78° wurde in 40 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung 8 Stunden unter Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff mit amalgamiertem Zink unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit viel eiskaltem Wasser ausgefällt und in Äther aufgenommen; die mit Natriumbicarbonatlösung gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ einen Rückstand, der aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 100° schmolz und sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Allo-litho-biliansäure-trimethylester erwies.

Desoxy-brenz-litho-biliansäure, $C_{23}H_{38}O_2$.

0,2 g Brenz-litho-biliansäure wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und in der üblichen Weise nach dem Verfahren von Clemmensen reduziert. Nach 8-stündigem Kochen wurde die Lösung abgekühlt, die abgeschiedene Desoxysäure abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert; sie bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 163°.

Die Brenz-iso-litho-biliansäure gab, in derselben Weise reduziert, genau dieselbe Desoxysäure vom Schmelzp. 163°.

2,961 mg Subst.: 8,655 mg CO_2, 2,880 mg H_2O.

$C_{23}H_{38}O_2$	Ber. C 79,76	H 10,90
	Gef. „ 79,76	„ 10,89.

Der mittels ätherischer Diazomethanlösung gewonnene Monomethylester krystallisiert aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzp. 62°.

2,528 mg Subst.: 7,408 g CO_2, 2,532 g H_2O.

$C_{24}H_{40}O_2$	Ber. C 80,00	H 11,11
	Gef. „ 79,96	„ 11,26.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem medizinisch-chemischen Laboratorium der Universität Wien.]

Über Harnstoffabkömmlinge;

von *Emil Fromm.*

(Eingelaufen am 6. Februar 1926.)

Die in den folgenden Arbeiten zu beschreibenden Harnstoffabkömmlinge sind zum einen Teil hergestellt, um die Konstitution einiger früher beschriebener Abkömmlinge des Cyanamids aufzuklären. Bei diesen Untersuchungen haben sich sehr merkwürdige Umlagerungserscheinungen ergeben. Zum anderen Teile sind die Harnstoffabkömmlinge dargestellt worden, um die Ringbildungen zu studieren, welchen Hydrazodithiodicarbonamide und Thiosemicarbazide unter Einwirkung der verschiedensten Reagenzien, insbesondere der Säurechloride unterliegen.

I. Versuche zum Beweis der Konstitution von Cyanamidabkömmlingen;

von *Emil Fromm, Regine Kapeller* und *Leo Pirk.*

Durch Einwirkung von Natriumcyanamid auf chloressigsaures Natrium haben Fromm und Kapeller[1]) als Hauptprodukt die Dicyandiamidoessigsäure $C_4H_8O_3N_4$ erhalten und sie, in Anlehnung an die Konstitutionsformel des Dicyandiamids als Cyanguanidoessigsäure angesprochen. In der folgenden Arbeit mit L. Chajkin wird der Beweis der Konstitution der Cyanguanidoessigsäure geführt. Fromm und Honold[2]) haben aus Cyanamid und Äthylenchlorhydrin den sogenannten Cyanamidoäthylalkohol erhalten, Fromm und Frieder[1]) haben später erkannt, daß diesem sogenannten Cyanamidoäthylalkohol die Formel des 2μ-Amidooxazolins zukommt. Einen analogen Stoff, nämlich das Chlormethyl-2μ-amidooxazolin, haben Fromm und Pirk[1]) aus Natriumcyanamid und Epichlorhydrin erhalten. In den folgenden Arbeiten mit A. Hahn und Th. Leipert sind eine Reihe von Umsetzungen dieser Oxazoline beschrieben, welche einen Rück-

[1]) A. **442**, 130—149 (1925). [2]) B. **55**, 902 (1922).

Digitized by Google

schluß auf dem Mechanismus der Tautomerisierung dieser Stoffe erlauben.

Studien in der Hydantoinsäurereihe.
(Mit L. Chajkin.)

Betrachtet man die Dicyandiamidoessigsäure, das Hauptprodukt der Einwirkung von Natriumcyanamid auf chloressigsaures Natrium, als Cyanguanidoessigsäure, so sind für diese Säure immerhin noch die drei tautomeren Formeln möglich:

1. $N{:}C.NH.C(:NH).NH.CH_2COOH$, 2. $N{:}C.N{:}C(.NH_2).NH.CH_2.COOH$,
3. $N{:}C.NH.C(:N.CH_2.COOH).NH_2$.

Die Beobachtung, welche Fromm und Kapeller gemacht haben, daß das salzsaure Salz der Cyanguanidoessigsäure durch Einwirkung von Nitrit in einen Stoff übergeht, dessen analytische Daten ihn als Cyanhydantoinsäure ansprechen lassen, ist gut mit den tautomeren Formeln 2 und 3 zu erklären, denn in diesen Formeln ist je eine primäre Aminogruppe vorhanden, welche mit salpetriger Säure Stickstoff abspalten muß und durch Hydroxyl ersetzt wird. Die so entstehenden Verbindungen

$N{:}C.N{:}C(.OH).NH.CH_2COOH$ und $N{:}C{-}NH.C(:N.CH_2.COOH).OH$

würden durch Desmotropie und Tautomerie in die Cyanhydantoinsäure übergehen.

Beobachtungen, welche (aus anderen Gründen) im Laufe der vorliegenden Arbeit gemacht wurden, lassen darauf schließen, daß die Cyanguanidoessigsäure auch nach der tautomeren Formel 1 reagieren kann, denn sie verliert beim Kochen mit verdünnten Säuren glatt Ammoniak und geht in dieselbe Cyanhydantoinsäure über:

$$N{:}C.NH.C(:NH).NH.CH_2.COOH + H_2O = NH_3 + N{:}C.NH.CO.NH.CH_2.COOH.$$

Wäre die Formel der Cyanhydantoinsäure scharf bewiesen, so dürfte nun auch die Formel der Cyanguanidoessigsäure als bewiesen gelten. Um zu einem solchen scharfen Beweise zu kommen, versuchte man auf einem anderen Wege zu diesem Stoffe zu gelangen.

Es schien, daß man zu diesem Stoffe kommen konnte, wenn man nach Saitzew[1]) Kaliumcyanat, Chloressigester und Alkohol

[1]) A. 135, 229 (1865).

Digitized by Google

aufeinander einwirken läßt. Dabei hat Saitzew ein Gemisch von Allophansäureester $C_4H_8O_3N_2$ und dem Kaliumsalze einer organischen Säure $C_6H_{10}O_5N_2$ erhalten, welcher er die Konstitution des ω-Carboxyhydantoinsäureäthylesters HOOC.NH.CO .NH.$CH_2COOC_2H_5$ gegeben hat. Diese Auffassung dürfte irrig sein, denn eine freie Carbaminsäure ist kaum existenzfähig, und die von Saitzew zum ersten Male dargestellte Säure ist in der Tat recht beständig.

Ändert man die von Saitzew angegebenen Bedingungen etwas ab, so entsteht ein Stoff von der Formel $C_8H_{14}O_5N_2$ in erträglicher Ausbeute nach der folgenden Gleichung:

$$ClCH_2COOC_2H_5 + 2KCNO + C_2H_5OH + H_2O = KCl + KOH + C_2H_5OOC.NH.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5,$$

welcher als *Allophanylessigsäure-diäthylester* anzusprechen und jedenfalls der Äthylester der von Saitzew aufgefundenen Säure $C_6H_{10}N_2O_5$ ist.

Es schien möglich, die Cyanhydantoinsäure durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure in den Allophanylessigsäure-diäthylester zu verwandeln.

Indessen reagiert die Cyanhydantoinsäure in der Kälte mit alkoholischer Salzsäure nicht und bleibt unverändert; erhitzt man aber auf hohe Temperaturen und unter Druck, so werden von der Cyanhydantoinsäure zwei Stickstoffatome quantitativ als Ammoniak abgespalten. Auch die Anlagerung von Wasser und Schwefelwasserstoff gelang nicht. Da es nicht möglich war, von der Cyanhydantoinsäure zum Allophanylessigsäure-diäthylester zu kommen, versuchte man den umgekehrten Weg, und zwar in folgender Art:

Beim Behandeln des Allophanylessigsäure-diäthylesters mit einem Äquivalent Kalilauge entsteht das Kaliumsalz einer Estersäure und beim Ansäuern des Reaktionsproduktes ist es gelungen, die freie Säure $C_6H_{10}O_5N_2$ vom Schmelzp. 191° zu erhalten. Dies ist der Stoff, den wahrscheinlich Saitzew in der Hand gehabt hat, dem aber wegen seiner Beständigkeit nicht die von Saitzew gebrachte Formel, sondern die eines beständigen *Allophanylessigsäure-monoäthylesters* $C_2H_5OOC.NH.CO.NH.CH_2COOH$ zukommen muß. Demnach ist von den beiden Carbäthoxylgruppen des Allophanylessigsäure-diäthylesters diejenige

Digitized by Google

leichter verseifbar, welche an den Essigsäurerest gebunden ist. Wenn es also, wie im folgenden gezeigt wird, gelingt, die beiden Carbäthoxylgruppen des Allophanylessigsäure-diäthylesters nacheinander mit Ammoniak zu spalten, so ist die Annahme wohl berechtigt, daß das erste Umwandlungsprodukt das *Allophanyläthylesteracetamid* $C_2H_5OOC.NH.CO.NH.CH_2CO.NH_2$ vom Schmelzpunkt 195° ist. Diese Annahme wird zur Gewißheit dadurch, daß es ohne Schwierigkeiten gelingt, das Amid durch salpetrige Säure in den oben erwähnten Allophanylessigsäure-monoäthylester zu verwandeln. Behandelt man das Allophanyläthylesteracetamid mit Ammoniak längere Zeit, so entsteht dabei das *Biuretacetamid* $NH_2.CO.NH.CO.NH.CH_2CO.NH_2$ vom Schmelzpunkt 225°. Das Biuretacetamid erhält man auch, wenn man den Allophanylessigsäure-diäthylester längere Zeit mit Ammoniak behandelt.

Verseift man den Allophanylessigsäure-diäthylester teilweise, so kommt man zu der oben erwähnten Saitzewschen Säure, deren Carbäthoxylgruppe durch eintägige Behandlung mit Ammoniak aminolytisch gespalten wird, wobei *Biuretessigsäure* $H_2N.CO.NH.CO.NH.CH_2.COOH$ entsteht. Dieser Stoff war es, welcher gesucht wurde, weil er durch Abspaltung von Wasser Cyanhydantoinsäure liefern konnte.

Alle sauren Entwässerungsmittel jedoch, PCl_5, PCl_3, $POCl_3$, P_2O_5, Thionylchlorid und konz. Schwefelsäure ließen diesen Stoff entweder unverändert oder zerstörten ihn tiefgreifend so, daß es nicht möglich war, auf diesem Wege zur Cyanhydantoinsäure zu kommen. Alkalien und Erdalkalien jedoch verseifen sämtliche Stoffe dieser Reihe unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure, wovon nachher die Rede sein wird.

Die Formel der *Biuretessigsäure* wird gestützt durch die folgenden Beobachtungen.

1. Durch Kochen der Substanz mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure erhält man den *Ester* der Säure $NH_2.CO.NH.CO.NH.CH_2COOC_2H_5$ vom Schmelzp. 168°.

2. Das Ammoniumsalz der Biuretessigsäure verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in *Biuretacetamid.* Schmelzpunkt 225°.

3. Beim Kochen der Biuretessigsäure mit Atzbaryt ent-

Digitized by Google

weicht Ammoniak. Bariumcarbonat scheidet sich aus und es bildet sich die *Hydantoinsäure.*

$$2NH_2.CO.NH.CO.NH.CH_2COOH + 3Ba(OH)_2 = 2H_2O + 2NH_3 + 2BaCO_3 + (NH_2.CO.NH.CH_2.COO)_2Ba.$$

Analog wie die Biuretessigsäure zerfällt der Allophanylessigsäure-monoäthylester beim Kochen mit Ätzbaryt quantitativ in Alkohol, Bariumcarbonat und Hydantoinsäure:

$$2C_2H_5OOC.NH.CO.NH.CH_2COOH + 3Ba(OH)_2 = 2H_2O + 2C_2H_5OH + 2BaCO_3 + (NH_2.CO.NH.CH_2.COO)_2Ba.$$

Die Ergebnisse dieser Hydrolysen mittels Ätzbaryt haben auch endlich ermöglicht, einen Nachweis der Konstitution der Cyanhydantoinsäure zu erbringen, denn auch diese Säure zerfällt quantitativ beim Kochen mit Bariumhydroxyd in Ammoniak, Bariumcarbonat und hydantoinsaures Barium:

$$2N{:}C.NH.CO.NH.CH_2.COOH + 3Ba(OH)_2 = 2BaCO_3 + 2NH_3 + (NH_2.CO.NH.CH_2COO)_2Ba.$$

Gegen die obenerwähnten Formulierungen würde sich kaum ein Einwand erheben lassen, wenn sich nicht in der Literatur eine Beschreibung des obenerwähnten *Biuretessigsäure-äthylesters* und des *Biuretacetamids*, deren Schmelzpunkte weit von den gefundenen Schmelzpunkten abweichen, fände. Hans Eppinger[1]) berichtet, daß er durch Einwirkung von Kaliumcyanat und Schwefelsäure auf Hydantoinsäure-äthylester den Biuretessigsäure-äthylester vom Schmelzp. 127° erhalten habe. Der auf obigem Wege gewonnene Biuretessigsäureäthylester schmilzt aber bei 168°. Eppinger berichtet ferner, daß der Biuretessigsäure-äthylester durch Ammoniak in Biuretessigsäureamid übergeht, welches bei 170° schmelzen soll, nach den oben erwähnten Beobachtungen aber bei 225° schmilzt.

Um diese Widersprüche aus der Welt zu schaffen, wurden die Arbeiten von Eppinger wiederholt, und man erhielt ohne Schwierigkeiten nach den auch von Eppinger benutzten Vorschriften von Harries und Weiss[2]) aus salzsaurem Glykokollester und Kaliumcyanat den *Hydantoinsäureäthylester.* Dieser Ester wurde, da sich bei Eppinger eine genaue Beschreibung des Versuches nicht findet, in zahlreichen Versuchsanordnungen in der Hitze und in der Kälte, in starker Konzentration und in der Verdünnung mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure, später auch mit Kaliumcyanat und Salzsäure behandelt.

Bei allen diesen Versuchen ergab sich jedoch als einziges faßbares organisches Produkt das Ausgangsmaterial, nämlich Hydantoinsäure-äthylester vom Schmelzp. 135° und freie Cyansäure, die an ihrem SO_2-ähnlichen Geruch bemerkbar wurde. So scheint es also, daß der Stoff, den Eppinger

[1]) B. Ph. P. Bd. VI, S. 291. [2]) A. 327, 366 (1903).

Digitized by Google

als Biuretessigsäure-äthylester angesprochen hat, nichts anderes ist als verunreinigter Hydantoinsäure-äthylester, wofür auch die Analysendaten, welche nicht weit von den für den Hydantoinsäure-äthylester erforderlichen liegen, sprechen. War aber dieser Stoff Hydantoinsäure-äthylester, so mußte er durch Ammoniak in Hydantoinsäureamid verwandelt werden, und dieser Stoff konnte es sein, welcher von Eppinger als Biuretacetamid angesprochen worden ist. Die analytischen Werte für Hydantoinsäureamid sind aber innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen wie die für Biuretacetamid. Das Hydantoinsäureamid selbst ist sowohl von Bailey[1]) als auch von Eppinger selbst dargestellt worden; beide gehen von Hydantoinsäure-äthylester aus und behandeln ihn mit Ammoniak, nur verwendet Bailey alkoholische, Eppinger wäßrige Lösung. Eppinger gibt für das Hydantoinsäureamid den Schmelzp. 180° an, Bailey dagegen den Schmelzp. 204°.

Als man den Versuch möglichst genau nach der Eppingerschen Vorschrift nachmachte, ergab sich ein Hydantoinsäureamid, welches als *Rohprodukt* bei 188°, gereinigt aber bei 204° unter Zersetzung schmolz. So scheint Bailey das reinere Produkt in Händen gehabt zu haben, Eppinger dagegen ein recht unreines Hydantoinsäureamid, aus welchem er durch Anlagerung von Cyansäure den Glykolyldiharnstoff bekommen haben will, welcher bei 158° schmilzt und dessen analytische Daten wieder innerhalb der Fehlerbreiten mit dem Hydantoinsäureamid übereinstimmen. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man schließt, daß der Stoff vom Schmelzp. 127°, welchen Eppinger als Biuretessigsäure-äthylester anspricht nichts anderes ist als unreiner Hydantoinsäure-äthylester. Ferner, daß sowohl das Biuretacetamid von Eppinger als auch der Glykolyldiharnstoff nichts anderes sind als stark verunreinigte Präparate von Hydantoinsäureamid.

Diese Stoffe sind daher aus der Literatur zu streichen, und man darf daraus den Schluß ziehen, daß es zwar leicht gelingt, Cyansäure an Amine anzulagern und Aminocyanate in die entsprechenden Harnstoffe umzuwandeln, daß es aber nicht gelingt, Cyansäure an Säureamide zu kuppeln und aus diesen komplizierte und acidilierte Harnstoffe zu gewinnen.

Beschreibung der Versuche.

Cyanhydantoinsäure.

6 g Cyanguanidoessigsäure werden mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß am Rückflußkühler $2^1/_2$—3 Stunden gekocht. Beim Erhitzen geht die Cyanguanidoessigsäure allmählich in Lösung, welche sich jedoch langsam wieder trübt unter Ausscheidung einer weißen gut krystallisierten Substanz. Auch beim Kochen der Cyanguanidoessigsäure mit anderen verdünnten Säuren (Oxalsäure, Salzsäure) wird die Cyanhydantoinsäure erhalten. Glitzernde weiße Blättchen aus viel heißem Wasser, löslich in Natronlauge und Ammoniak, unlöslich in anorganischen Lösungsmitteln. Bei 250° beginnt die Substanz sich zu zersetzen und schmilzt unter voll-

[1]) Am. **28**, 391 (1902).

Digitized by Google

ständiger Zersetzung bei 255—257°. Der von Fromm und Kapeller[1]) angegebene Zersetzungspunkt von 260° wird nie erreicht. Ausbeute 5,8 g. Die a. a. O. angeführten Analysen sind durch vier weitere bestätigt. Mehrfache Versuche zur Veresterung der Cyanhydantoinsäure führten, auch bei 2 Monate langem Stehen der Substanz in absolut alkoholischer Salzsäure, nicht zum Ziel.

Verseifung der Cyanhydantoinsäure.

2 g Cyanhydantoinsäure werden mit überschüssigem Ätzbaryt bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung am Rückflußkühler gekocht, wobei reichliche Bariumcarbonatausscheidung erfolgt.

Bei Abspaltung einer CO_2-Gruppe von $C_4H_5O_3N_3$

Ber. $BaCO_3$ 2,75 Gef. $BaCO_3$ 2,4.

Nach dem Abfiltrieren von Bariumcarbonat wird das Filtrat mit CO_2 gesättigt, aufgekocht und vom ausgefällten Bariumcarbonat abermals filtriert. Das am Wasserbad eingedampfte stark konz. Filtrat wird mit Alkohol umgerührt, wobei die zunächst zähe, gummiartige Masse fest wird und sich in ein weißes, amorphes sehr hygroskopisches und wasserleichtlösliches Pulver verwandelt. Beim Ansäuern des Stoffes mit genau berechneter Menge Schwefelsäure nach Heinz[2]) und Reineck[3]), Abfiltrieren des ausgefällten Bariumsulfates und Eindampfen der Lösung krystallisiert in großen glasartigen Krystallen ein Stoff, der sich durch seine Stickstoffanalyse und den Mischschmelzpunkt als *Hydantoinsäure* erweist.

0,077 g Subst.: 16 ccm N (22°, 748 mm).

$C_3H_6O_3N_2$ Ber. N 23,73 Gef. N 23,45.

Allophanylessigsäure-diäthylester.

Äquivalente Mengen Kaliumcyanat und Chloressigester werden mit absoluten Alkohol (auf 20 g Kaliumcyanat 50 ccm) 3 Tage lang am Rückflußkühler gekocht (Wasserbad). Nach dem Erkalten Abfiltrieren des Niederschlages (Chlorkalium, cyansaures Kalium und Allophansäureester) und Auswaschen des letzteren mit Alkohol wird die alkoholische Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert. Rückstand (zähe gelbbraune Flüssigkeit)

[1]) A. **442**, 130—149 (1925).
[2]) A. **133**, 73 (1865). [3]) A. **134**, 223 (1865).

Digitized by Google

über Nacht bei möglichst tiefer Temperatur stehen gelassen, erstarrt zu einer halbfesten Krystallmasse, die sich als ein Gemenge zweier Stoffe herausstellt. Zur Trennung wird das Gemenge nach dem Absaugen mit Chloroform in der Kälte behandelt. Der eine Stoff — Allophanylessigsäure-diäthylester — geht dabei glatt in Lösung, der andere — Allophansäureester — bleibt ungelöst zurück. Aus der Chloroformlösung wird der Allophanylessigsäure-diäthylester mit Petroläther ausgefällt. Glänzende Schuppen aus Alkohol. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol. Schmelzp. 120—121°. Ausbeute 12 Proc. d. Th. Wird beim Kochen mit Anilin unter Abspaltung von s-Diphenylharnstoff zersetzt.

0,1167, 0,0992 g Subst.: 0,1897, 0,1604 g CO_2, 0,0699, 0,0600 g H_2O. — 0,1045, 0,0693 g Subst.: 12,1, 8,1 (28,5°, 747 mm, 28°, 752 mm) ccm N.

$C_8H_{14}O_5N_2$	Ber. C 44,03	H 6,42	N 12,84
	Gef. „ 44,35, 44,11	„ 6,7, 6,77	„ 12,88, 13,11.

Allophanylessigsäure-monoäthylester.

1. 6 g Allophanylessigsäure-diäthylester werden mit einem Äquivalent 2 n-Natronlauge am Wasserbade bis zur klaren Lösung erhitzt und dann mit einem Äquivalent 2 n-Salzsäure neutralisiert, Die Lösung wird am Wasserbad konzentriert, wobei schon in der Hitze weiße Krystalle sich abscheiden. Nach dem Erkalten wird filtriert und mit absoluten Alkohol aufgenommen, wobei nur die organische Estersäure in Lösung geht. Schöne glänzende Nadeln aus Wasser. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Schmelzp. 191°, Ausbeute 67% d. Th.

2. Eine wäßrige Lösung von Allophanyläthylesteracetamid wird mit einem Überschuß einer Natriumnitritlösung versetzt und bei Eiskühlung tropfenweise unter Umrühren verdünnte Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier zugefügt. Da schon beim Abkühlen sehr oft unverändertes Ausgangsmaterial auskrystallisiert, wird mit dem Zufließenlassen der Salzsäure öfters unterbrochen, nach dem Nachlassen der Gasentwicklung die Flüssigkeit wieder bis zur klaren Lösung erwärmt und dann erst unter raschem Abkühlen das Zufließen der Salzsäure fort-

Digitized by Google

gesetzt. Nach beendigter Reaktion scheiden sich schöne Krystalle derselben Substanz vom Schmelzp. 191° ab.

0,0891, 0,1029 g Subst.: 0,1228, 0,1424 g CO_2, 0,0467, 0,0512 g H_2O. — 0,0676, 0,0896 g Subst.: 8,7, 12,2 (17°, 761 mm, 29°, 749 mm) ccm N.

$C_6H_{10}O_5N_2$	Ber. C 37,89	H 5,27	N 14,74
	Gef. „ 37,6, 37,75	„ 5,86, 5,46	„ 15,17, 15,16.

Verseifung. 1,026 g Monoester werden mit Ätzbaryt (10facher Überschuß) am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Das abgeschiedene $BaCO_3$ wird filtriert und gewogen.

Bei Abspaltung einer CO_2-Gruppe von $C_6H_{10}O_5N_2$ 1,026 g Subst.:

Ber. $BaCO_3$ 1,06 Gef. $BaCO_3$ 1,12.

Das Filtrat wird mit CO_2 gesättigt, aufgekocht und vom ausgefällten Bariumcarbonat abermals filtriert. Das am Wasserbad eingeengte Filtrat gibt mit Alkohol umgerührt, ein amorphes, hygroskopisches, in Wasser leichtlösliches Pulver, welches nach dem Trocknen bei 100° durch eine quantitative Bariumbestimmung sich als etwas verunreinigtes hydantoinsaures Barium erweist.

0,1082 g Subst.: 0,0636 g $BaSO_4$.

$C_6H_{10}O_6N_4Ba + 2H_2O$ Ber. Ba 33,66 Gef. Ba 34,59.

Dieses weiße Pulver liefert mit genau berechneter Menge Schwefelsäure (s. o.) versetzt, nach dem Eindampfen der vom Bariumsulfat befreiten Lösung, Hydantoinsäure in großen glasartigen Krystallen (Mischschmelzpunkt).

0,0694 g Subst.: 0,0787 g CO_2, 0,0344 g H_2O.

$C_3H_6O_3N_2$	Ber. C 30,5	H 5,08
	Gef. „ 30,94	„ 5,55.

Allophanyläthylesteracetamid.

5 g Allophanylessigsäure-diäthylester werden mit 25-proc. wäßrigen Ammoniak im Überschuß 24 Stunden stehen gelassen und nach dem Abfiltrieren durch Waschen mit Alkohol von Ammoniak befreit. Feine glänzende Nadeln aus Wasser. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Schmelzp. 195°, Ausbeute 47 Proc. d. Th.

0,0720 g Subst.: 0,1013 g CO_2, 0,0401 g H_2O. — 0,0479, 0,0743 g Subst.: 9,25, 14,4 (19°, 759 mm, 20°, 759 mm) ccm N.

$C_6H_{11}O_4N_3$	Ber. C 38,10	H 5,82	N 22,22
	Gef. „ 38,38	„ 6,23	„ 22,24, 22,55.

Biuretacetamid.

1. 5 g Allophanyl-äthylester-acetamid werden mit 25-proc. wäßrigen Ammoniak im Überschuß 4—5 Tage stehen gelassen.

Digitized by Google

Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag vom Ammoniak gut ausgewaschen. Krystallisiert aus Wasser. Gibt Biuretreaktion. Unlöslich in Alkohol, Äther und in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt bei 225° unter Zersetzung. Beim Behandeln mit 1. Nitrit in sauerer Lösung, 2. Bromlauge nach Hofmann wird es vollständig zersetzt. Ausbeute 89% d. Th.

2. Allophanylessigsäure-diäthylester 10 Tage mit 25-proc. wäßrigen Ammoniak stehen gelassen, geht ebenfalls in denselben Stoff vom Schmelzp. 225° über.

0,0993, 0,0792 g Subst: 0,1105, 0,0876 g CO_2, 0,0475, 0,0388 g H_2O. — 0,0737, 0,0768 g Subst.: 22,1, 23,96 (21°, 753 mm, 27°, 749 mm) ccm N.

$C_4H_8O_3N_4$	Ber. C 30,00	H 5,00	N 35,00
	Gef. „ 30,36, 30,17	„ 5,35, 5,48	„ 34,5, 34,97.

Biuretessigsäure.

7 g Allophanylessigsäure-monoäthylester werden 24 Stunden lang mit 25-proc. wäßrigen Ammoniak stehen gelassen. Nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockene erhält man ein weißes, krystallinisches Pulver, das Ammoniumsalz der Biuretessigsäure, das beim Erhitzen im Capillarrohre Wasser abspaltet und in das Biuretacetamid übergeht, was durch den Schmelzpunkt festgestellt wird. Wird dagegen die ammoniakalische Lösung nicht zur Trockne eingedampft, sondern nur stark eingeengt und mit Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier versetzt, so geht das zuerst beim Erkalten der Lösung teilweise ausgefallene Ammoniumsalz wieder in Lösung, erstarrt jedoch bald zu einer kompakten, weißen Krystallmasse von Biuretessigsäure. Aus Wasser: schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Gibt die Biuretreaktion. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 184—186°. Ausbeute 93 Proc. d. Th.

0,0955, 0,0887 g Subst.: 0,1060, 0,0967 g CO_2, 0,0401, 0,0362 g H_2O.

$C_4H_7O_4N_3$	Ber. C 29,81	H 4,35
	Gef. „ 30,28, 29,74	„ 4,7, 4,57.

2 g Biuretessigsäure werden mit 10fachem Überschuß an Bariumhydroxyd am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, wobei sich die Flüssigkeit unter Bariumcarbonatausscheidung trübt.

Digitized by Google

Bei der Abspaltung einer CO_2-Gruppe für 2 g:

Ber. $BaCO_3$ 2,44 Gef. $BaCO_3$ 2,32.

Nach dem Abfiltrieren von Bariumcarbonat wird das Filtrat mit CO_2-Gas gesättigt, aufgekocht, abermals filtriert und am Wasserbade stark eingeengt. Diese stark konz. Lösung gibt mit Alkohol verrieben ein weißes Pulver von hydantoinsaurem Barium. Aus diesem wird nach Heinz und Reineck (s. oben) die *Hydantoinsäure* durch die genau berechnete Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt (Mischschmelzpunkt):

0,0749 g Subst.: 15,8 ccm N (26°, 744 mm).

$C_3H_6O_3N_2$ Ber. N 23,73 Gef. N 23,57.

Biuretessigsäureäthylester.

7 g Biuretessigsäure werden mit 70 ccm absolutem Alkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure unter Rückfluß am Wasserbad 4 Stunden erhitzt, wobei die *Biuretessigsäure* in Lösung geht. Die alkoholische Lösung scheidet über Nacht durchsichtige schöne Nadeln aus. Aus Wasser: leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol. Gibt die Biuretreaktion. Schmelzp. 168°. Ausbeute 3 g.

0,0786 g Subst.: 0,1032 g CO_2, 0,0404 g H_2O. — 0,0783 g Subst.: 15,6 ccm N (25°, 745 mm).

$C_6H_{11}O_4N_3$	Ber. C 38,1	H 5,82	N 22,22
	Gef. „ 38,25	„ 6,14	„ 22,37.

Hydantoinsäureamid.

Aus dem Hydantoinsäureester (Schmelzp. 135°) gewinnt man das Amid nach Bailey[1]) mit alkoholischen Ammoniak, nach Eppinger[2]) mit wäßrigen Ammoniak. Eppinger gibt den Schmelzp. 180° (nicht korrigiert) an, Bailey hingegen 204° (Zersetzungspunkt).

Bei Ausführung der Reaktion mit konz. wäßrigem Ammoniak resultierte ein Rohprodukt vom Schmelzp. 188°, welches beim zweimaligen Umkrystallisieren den Zersetzungspunkt 204° erreichte. Eppinger hat also augenscheinlich ein Rohprodukt analysiert und übrigens gut stimmende Werte erhalten. Das vermeintliche Produkt der Einwirkung von Kaliumcyanat und Schwefelsäure auf das Amid schmolz beim Kontrollversuch nach einmaligem Umkrystallisieren bereits bei 192° und war augenscheinlich unverändertes Hydantoinsäureamid. Die Werte für das Hydantoinsäureamid $C_3H_7O_2N_3$ und für den von Eppinger (a. a. O.) vermuteten *Glykolyldiharnstoff* $C_4H_8O_3N_4$ liegen beinahe innerhalb der Fehlergrenzen nahe beieinander.

[1]) Am. 28, 39 (1902). [2]) B. Ph. P. Bd. VI, 291 (1905).

Digitized by Google

$C_3H_7O_2N_3$	Ber. C 30,76	H 5,98	N 35,9
$C_4H_8O_3N_4$	„ „ 30,00	„ 5,00	„ 35,0
	Gef. „ 29,7	„ 5,7	„ 34,9.

Der Glykolyldiharnstoff ist demnach aus der Literatur zu streichen.

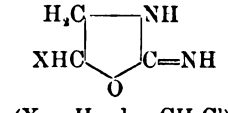
Dasselbe gilt für den von Eppinger[1]) nach der gleichen Methode aus Hydantoinsäure-äthylester vermeintlich erhaltenen *Biuretessigsäure-äthylester* und das zugehörige Amid. Der Ester der Hydantoinsäure schmilzt bei 135°, der Biuretessigsäure-äthylester soll bei 127° (nicht korrigiert) schmelzen. Bei der Kontrolle erhielt man ein Produkt, welches nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser wieder bei 135° schmilzt. Auch der Stoff, den Eppinger aus seinem Biuretessigsäure-äthylester mit Ammoniak erhält und den er als Biuretessigsäureamid bezeichnet, erwies sich durch den Schmelzp. 170° sowie durch Analysen als identisch mit verunreinigtem Hydantoinsäureamid.

$C_3H_7O_2N_3$	Ber. C 30,76	H 5,98	N 35,9
von Eppinger gefunden	„ 30,2	„ 5,4	„ 34,7.

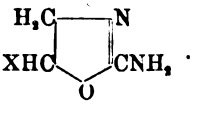
Über Abkömmlinge von 2-μ-Amidooxazolin und 2-μ-Amido-5-chlormethyloxazolin;

(mit *A. Hahn* und *Th. Leipert*).

Fromm, Frieder und Pirk[2]) haben gezeigt, daß die Einwirkung von Natriumcyanamid auf Äthylenchlorhydrin und Glycerindichlorhydrin stets so vor sich geht, daß aus den Chlorhydrinen zunächst Äthylenoxyde entstehen (Äthylenoxyd selbst und Epichlorhydrin) und daß dann Natriumcyanamid auf die Äthylenoxydbindung einwirkt. Sie haben ferner gezeigt, daß die dabei entstehenden Produkte durchwegs ringförmiger Konstitution sind und den Formeln des 2-μ-Amidooxazolins und 2-μ-Amidochlormethyloxazolins entsprechen. Bei den Umsetzungen dieser Oxazoline muß, wie sich gezeigt hat, stets in Betracht gezogen werden, daß die Oxazoline in zwei tautomeren Formen I und II auftreten können:



(X = H oder CH_2Cl)



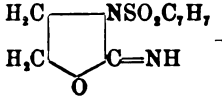
[1]) A. a. O.

[2]) A. 442, 130—149 (1925).

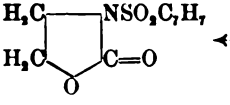
Digitized by Google

Fromm und Frieder haben festgestellt, daß sich sowohl das Toluolsulfonat III, als auch das Tolnolsulfonat-benzoat V von der Formel I ableiten, denn sie spalten beide mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte Ammoniak bzw. Benzamid ab und gehen in das Oxo-toluolsulfonat IV über.

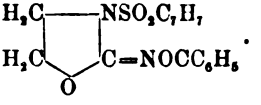
III



IV



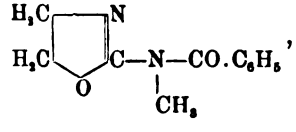
V



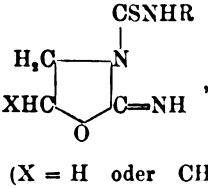
Dagegen leitet sich das Dibenzoat von der Formel II ab und ist infolgedessen gegen verdünnte Schwefelsäure beständig.

Das 2-μ-Amidooxazolin I und II läßt sich zwar nicht durch Dimethylsulfat, wohl aber durch Jodmethyl methylieren. Es ergibt sich dabei die Frage, ob das entstandene Jodhydrat ein Abkömmling von I oder II ist und ob das Methyljodid an den Kernstickstoff oder an die außerhalb des Kernes stehende Amidogruppe angelagert ist. Die Frage wird unter den vielen Möglichkeiten relativ einfach zugunsten der Formel VI entschieden. Denn das entstandene Jodhydrat wird durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann in ein jodfreies Benzoat verwandelt, welches zudem beständig gegen verdünnte Schwefelsäure ist, sich also nicht von der obigen Formel I ableiten kann.

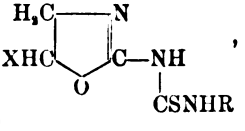
VI



VII



VIII



(X = H oder CH_2Cl,
R = Phenyl oder Allyl.)

Am interessantesten verlaufen die Reaktionen der beiden Oxazoline mit Senfölen (Allyl- und Phenylsenföl). Man bekommt nämlich aus jedem Oxazolin und jedem Senföl je zwei Produkte von derselben Zusammensetzung, je nachdem man die Stoffe bei niederer oder bei hoher Temperatur aufeinander wirken läßt. Es entstehen in jedem Falle bei niederer Temperatur niedriger schmelzende, bei höherer Temperatur höher schmelzende Sulfoharnstoffe. Es liegt nahe, anzunehmen, daß es sich in diesem Falle um die beiden Stellungsisomeren VII und VIII handle.

Digitized by Google

War dies der Fall, so mußten sich die Stoffe der Formel VII ähnlich wie das Toluolsulfonat III hydrolytisch unter Verlust von Ammoniak spalten lassen. Es zeigt sich in der Tat, daß die jeweils niedriger schmelzenden Sulfoharnstoffe dieser Spaltung unterliegen. Sie entsprechen also der Formel VII und werden wie oben gemäß IV gespalten. Die höher schmelzenden Sulfoharnstoffe bleiben bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unverändert, was durchaus mit der Formel VIII übereinstimmt. Zweifel an dieser letzteren Formel erhoben sich erst dann, als sich zeigte, daß die niedriger schmelzenden Sulfoharnstoffe beim Erhitzen in Lösungsmitteln, deren Siedepunkt über ihrem Schmelzpunkt liegt (Äthylalkohol, Amylalkohol), in die höher schmelzenden Sulfoharnstoffe übergingen. Manche dieser Sulfoharnstoffe schmelzen bei einer gewissen Temperatur, erstarren einige Grade höher, um dann neuerdings etwa 100° höher zu schmelzen.[1])

Daß diese Umwandlung die eines Stellungsisomeren in das andere sein sollte, hat etwas sehr unwahrscheinliches an sich. Es müßten dabei ganze CSNHR-Gruppen ihren Platz ändern und für solche Platzwechsel gibt es kaum Analoga in der organischen Chemie. So lag eine andere Erklärung näher, daß man es im vorliegenden Falle gar nicht mit einer Stellungsisomerie zu tun habe, sondern daß sich die niedrig schmelzenden Thioharnstoffe beim Erhitzen nur polymerisierten. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin zeigt sich nun, daß die hochschmelzenden Isomeren das einfache Molekulargewicht haben. So konnten immerhin auch die niedrig schmelzenden Formen das höhere Molekulargewicht haben. Eine Molekulargewichtsbestimmung dieser Formen hatte jedoch wenig Aussicht auf Erfolg, da die niedrig schmelzenden Formen sich schon in siedendem Alkohol, also sicher auch in schmelzendem Naphtalin in die beständigen Modifikationen umwandeln mußten. Daher wurden eigentlich nur der Vollständigkeit halber auch die Molekulargewichtsbestimmungen der niedrig schmelzenden Thioharnstoffe in Naphtalin vorgenommen. Dabei zeigte sich, wider alles

[1]) Solche Erscheinungen werden zuweilen bei den sogenannten flüssigen Krystallen beobachtet. Eine im Institute des Herrn Professor Dr. Vorländer in Halle vorgenommene Untersuchung zeigte jedoch, daß in diesem Falle nicht davon die Rede sein kann.

Digitized by Google

Erwarten, daß die instabilen Thioharnstoffe nicht nur kein Mehrfaches, ja nicht einmal das einfache Molekulargewicht hatten, sondern Werte gaben, die weit unter denen des einfachen Molekulargewichtes lagen. Benutzt man als Lösungsmittel Phenol (Schmelzp. 40°), um eine Umwandlung der instabilen Form in die stabile zu vermeiden, so erhält man noch viel niedrigere Werte, für das Phenylderivat der Aminochlormethylbase sogar genau die Hälfte des einfachen Molekulargewichtes. Dafür gibt es nur eine Erklärung: Die instabilen Formen sind bei 40°, dem Schmelzpunkt des Phenols, bereits vollständig in ihre Bestandteile, Basen und Senföle, gespalten.

Diese Dissoziation in Senföl und Base ist übrigens eine Eigenschaft aller Sulfoharnstoffe. Der gemeine unsubstituierte Thioharnstoff zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Rhodanwasserstoffsäure (unsubstituiertes Senföl)[1], Thiocarbanilid wird durch starke Salzsäure in Anilinchlorhydrat und Senföl zerlegt. Am leichtesten zerfallen bei relativ niedrigen Temperaturen die Sulfoharnstoffe sekundärer Basen. Methyldiphenylthioharnstoff erleidet die analoge Spaltung in Methylanilin und Phenylsenföl bereits bei der Temperatur des siedenden Wassers.[2] Darum reißt Anilin als primäre Base das Senföl der sekundären Oxazolinbasen unter Bildung von Thiocarbanilid an sich, während die beständigen Thioharnstoffe selbst nach mehrstündigem Kochen mit Anilin unverändert bleiben.

Die stetige Umwandlung der instabilen Formen in die stabilen kann man sogar titrimetrisch verfolgen. Bei 40° ist die Spaltung auch in alkoholischer Lösung bereits vollständig, die freien Basen können titriert werden. Die Lösung hat eine gewisse Alkalität, die dann durch Kochen auf ein Minimum herabgesetzt wird, entsprechend dem allmählichen Zusammentritt von Senföl und primärer Base zur beständigen Verbindung. Methyldiphenylthioharnstoff läßt sich infolge seiner Dissoziation durch Wasserdampf vollständig verflüchtigen, weil sowohl Senföl als auch Methylanilin mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Im Destillat treten die beiden Komponenten wieder zu Thioharnstoff zusammen. Auch aus 5-Chlormethyl-2-imid-oxazolinylphenylthioharnstoff kann durch Wasserdampf das Senföl aus-

[1]) A. **150**, 229 (1869). [2]) B. **17**, 2090, 3034 (1884).

Digitized by Google

getrieben werden. Es läßt sich aus dem Destillat ausäthern und durch Geruch und Carbanilidreaktion identifizieren. Die Chlorbase ist jedoch nicht flüchtig und bleibt im Rückstand. Sie kann dort zwar nicht als solche nachgewiesen werden, da sie andauerndes Kochen mit Wasser nicht verträgt, wohl aber bildet sich im Rückstand eine kleine Menge des hochschmelzenden Thioharnstoffs.

Der Reaktionsverlauf dürfte also der folgende sein: Bei niederer Temperatur entsteht der Sulfoharnstoff der sekundären Base I, dessen Konstitution feststeht, weil er mit verdünnter Schwefelsäure Ammoniak abspaltet. Als Sulfoharnstoff einer sekundären Base spaltet er sich schon bei 40° in Base und Senföl. Über 80° geht die sekundäre Base in die primäre über, welche sich bei dieser Temperatur mit dem vorhandenen Senföl wieder zum beständigen Sulfoharnstoff vereinigt.

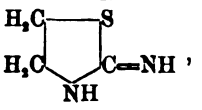
Man konnte annehmen, daß die beiden Formeln I und II ebenso zwei verschiedenen isomeren Verbindungen entsprechen, wie die von ihnen abgeleiteten Sulfoharnstoffe, d. h., daß die Verbindung I die labile, nur bei niedriger Temperatur beständige Form sei, welche sich beim Erhitzen auf 80° oder darüber in die stabile Form II umlagert. Dem ist jedoch nicht so, denn wenn man Oxazolin auf 80° oder darüber erhitzt und wieder auf Zimmertemperatur erkalten läßt, so bekommt man daraus mit Senföl jedesmal den instabilen niedrigschmelzen, nie den stabilen Harnstoff.[1]) Demnach ist die Formel I der Ausdruck für die Oxazoline bei niederer Temperatur, die Formel II der für die Oxazoline der höheren Temperatur und *beide gehen ineinander bei Temperaturwechsel über.*

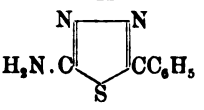
Gabriel[2]), der die Aminooxazoline I und II auf anderem Wege erhalten und lange vor Fromm, Honold[3]), Frieder und Pirk[4]) in der Hand gehabt hat, hat augenscheinlich gar nicht den Versuch gemacht, diese Stoffe mit Senföl in Reaktion zu bringen. Das durfte seinen Grund darin haben, das Gabriel vor den Aminooxazolinen die entsprechenden 2-μ-Aminothiazoline[5]) (Äthylenpseudothioharnstoffe) der Form IX dargestellt hat und diese Stoffe mit Phenylsenföl nicht in Reaktion zu bringen vermochte.

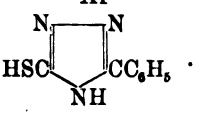
---

[1]) Noch nicht veröffentlichte Arbeit von Friedenthal.
[2]) B. 22, 1150 (1889).
[3]) B. 55, 902 (1922).
[4]) A. 442, 180 (1925).
[5]) B. 22, 1139 (1889).

Digitized by Google

IX  ,

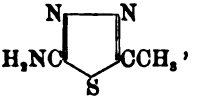
X  ,

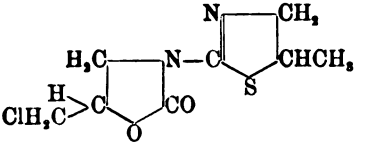
XI  .

Was bei den Aminothiazolinen nicht gelungen ist, hat er augenscheinlich bei den Oxazolinen gar nicht erst versucht. Im übrigen ist die Beobachtung von Gabriel, daß die Aminothiazoline mit Senföl nicht (vielleicht nur sehr schwer) reagieren, nicht vereinzelt, denn schon vor ihm haben Hantzsch und Weber[1]), Hantzsch und Traumann[2]) bei den Amidothiazolen die gleiche Erfahrung gemacht.

Die ausführliche Kontrolle dieser Frage ist im Institute für medizinische Chemie bereits in Angriff genommen. Es soll festgestellt werden, ob die Aminothiazoline und Aminothiazole wirklich mit Senföl gar nicht oder nur schwer reagieren, und ob auch in diesem Falle desmotrope Isomere entstehen. Dabei kommt eine nicht geringe Anzahl von Stoffen, die in der Literatur bereits beschrieben sind, in Betracht.

So scheint einer solchen Tautomerie und Desmotropie der Stoff fähig, welchen Young und Eyre[3]) durch Oxydation des Benzalthiosemicarbazons erhalten haben, dem sie die Formel X zugeschrieben haben. M. Feniger hat in einer, weiter unten angeführten Arbeit sich überzeugt, daß dieser Stoff mit Senföl überhaupt nicht reagiert. Das liegt jedoch daran, daß dem Oxydationsprodukte nicht die Formel X, sondern die Triazolformel XI zukommt, was dadurch bewiesen werden kann, daß sich dieser Stoff in ein Thiobenzylderivat überführen läßt. Die Konstitution dieses Thiobenzylderivates ist übrigens durch Synthese auf anderem Wege (s. unten) erwiesen.

XII  ,

XIII 

Ein zweiter Stoff, welcher dieser Desmotropie und Tautomerie fähig sein könnte, ist von Freund und Meinecke[4]) beschrieben worden. Er entsteht aus Thiosemicarbazid und

[1]) B. **20**, 3118 (1887). [2]) B. **21**, 938 (1888).
[3]) Chem. soc. J. **79**, 54—60 (1901).
[4]) B. **29**, 2515 (1896).

Digitized by Google

Acetylchlorid und entspricht nach jenen Autoren der Formel des Thiobiazolins XII. Auch diese Verbindung ist von Feniger (s. unten) wieder dargestellt worden, sie reagiert nicht mit Benzylchlorid und Natronlauge, ist also wirklich ein Aminothiobiazolin und nicht etwa ein Thiotriazol. Tatsächlich reagiert denn auch dieser Stoff mit Phenylsenföl unter Bildung eines Sulfoharnstoffes, es ist jedoch bisher Feniger nur gelungen, einen einzigen Sulfoharnstoff darzustellen. Weitere Untersuchungen in dieser Reihe werden folgen.

Nach Gabriel[1]) spalten Allylsulfoharnstoffe die Salzsäure, welche sie anlagern, sofort in einer anderen Richtung wieder ab und bilden Aminothiazoline, von denen oben die Rede war. Wendet man diese Reaktion auf die Allylsulfoharnstoffe an, welche sich von der 2-Amido-chlormethylbase ableiten, so liefert der höher schmelzende Sulfoharnstoff nur harzige Produkte. Der nieder schmelzende Sulfoharnstoff spaltet aber mit Säuren zuerst Ammoniak ab und geht in die entsprechende Oxo-Verbindung über, welche dann der Gabrielschen Reaktion unterliegt und 5-Chlormethyl-3-methylthiazolinyl-oxazolidon XIII liefert.

2-μ-Amido-oxazolin und seine Abkömmlinge;

von *Auguste Hahn.*

2-μ-Amido-oxazolin-acetat.

2-μ-Amidooxazolin nach Fromm und Frieder[2]) wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Eisessig versetzt. Um aus der Lösung ein Acetat zu gewinnen, wird sie erwärmt und mit Äther gefällt. Das Acetat krystallisiert in farblosen Nadelbüscheln. Schmelzp. 135°.

0,0932 g Subst.: 0,1415 g CO_2, 0,0591 g H_2O. — 0,1043 g Subst.: 17,2 ccm N (17°, 754 mm).

$C_5H_{10}N_2O_3$	Ber. C 41,07	H 6,9	N 19,17
	Gef. „ 41,41	„ 7,09	„ 19,26.

2-μ-Methylamido-oxazolin-jodhydrat.

1 g 2-μ-Amidooxazolin wird in wenig absolutem Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß von Jodmethyl versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein. Nach

[1]) B. 22, 2984 (1889).
[2]) A. 442, 130—149 (1925).

Digitized by Google

dem Abkühlen des Reaktionsproduktes krystallisiert das 2-μ-Jodmethylamidooxazolin aus und wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sehr leicht löslich in Wasser. Grobkörnige Krystalle vom Schmelzp. 179°.

0,0602 g Subst.: 0,0469 g CO_2, 0,0226 g H_2O. — 0,0895 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 751 mm). — 0,1073 g Subst.: 0,1100 g AgJ.

$C_4H_9ON_2J$	Ber.	C 21,05	H 3,98	N 12,39	J 55,67
	Gef.	„ 21,26	„ 4,2	„ 12,43	„ 55,41.

2-μ-Methylamido-oxazolin-benzoat (VI).

1 Gewichtsteil des 2-μ-Jodmethylamido-oxazolin wird in Alkali gelöst und nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das Reaktionsprodukt fällt als eine schleimige Masse aus, wird aber unter Alkohol fest. Aus Alkohol, feine farblose Nadeln. Schmelzpunkt 166°.

0,0792 g Subst.: 0,1882 g CO_2, 0,0439 g H_2O. — 0,0697 g Subst.: 8,4 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$	Ber.	C 64,67	H 5,93	N 13,73
	Gef.	„ 64,81	„ 6,2	„ 13,92.

Oxazolidonyl-3-phenylsulfoharnstoff-2-imid (VII).

Äquimolekulare Mengen von Phenylsenföl und 2-μ-Amidooxazolin werden ohne Lösungsmittel, bei Zimmertemperatur in Reaktion gebracht. Nach 12 Stunden ist das Gemisch erstarrt. Es wird mit Alkohol aufgenommen und auf einem auf 70° erwärmten Wasserbade umkrystallisiert. Beim Kochen mit Alkohol tritt ein deutlicher Geruch nach Phenylsenföl auf. Der Stoff schmilzt bei 76°, erhitzt man ihn jedoch höher, so erstarrt er wieder, um erst bei 161° zu schmelzen.

0,0559, 0,0509 g Subst.: 0,1114, 0,1017 g CO_2, 0,0230, 0,0221 g H_2O. — 0,0547, 0,0645 g Subst.: 0,0570, 0,0691 g $BaSO_4$. — 0,0783 g Subst.: 13,00 ccm N (18°, 752 mm). — 0,1694 g Subst.: in 10 g Naphtalin, Depr. 0,64°. — 0,1248 g Subst.: in 10 g Phenol, Depr. 0,7°.

$C_{10}H_{11}ON_3S$	Ber.	C 54,25	H 5,01	N 19,00	S 14,50	Mol.-Gew.	221,2
	Gef.	„ 54,35	„ 4,6	„ 19,27	„ 14,31	„	185,2
		„ 54,49	„ 4,86	„ —	„ 14,71	„	127,9

Äquivalente Mengen dieses Stoffes und Anilin werden 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung krystallisiert Sulfocarbanilid aus. Schmelzp. 153°.

0,8752 g Substanz werden in Alkohol gelöst und in einem Meßkolben

Digitized by Google

auf 100 ccm aufgefüllt. Je 10 ccm der Lösung werden auf Temperaturen von 30°, 40°, 50°, 70° 15 Minuten am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und unter Anwendung von Lackmus mit $^n/_{10}$-Salzsäure titriert. 10 ccm der Lösung wurden dann am Rückflußkühler $^1/_2$, 1 und 2 Stunden gekocht (Temperatur 78°) und nach dem Abkühlen titriert.

0,0875 g Substanz berechnet für Gesamtbase bei quantitativer Spaltung des Sulfoharnstoffs Ber. 3,96 ccm $^n/_{10}$-HCl

0,0875 g	Subst.	verbr.	b.	30°	(15 Minuten)	Gef. 3,56 ccm	„
0,0875 g	„	„	„	40°	(15 „)	4,02 ccm	„
0,0875 g	„	„	„	50°	(15 „)	3,86 ccm	„
0,0875 g	„	„	„	70°	(15 „)	3,69 ccm	„
0,0875 g	„	„	„	78°	(30 „)	2,9 ccm	„
0,0875 g	„	„	„	78°	(60 „)	2,41 ccm	„
0,0875 g	„	„	„	78°	(2 Stunden)	0,45 ccm	„

Oxazolidonyl-3-phenylsulfoharnstoff.

Ein Gewichtsteil Oxazolidonyl-phenylsulfoharnstoffimid wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren wird der Stoff aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln. Schmelzp. 105°.

0,0847 g Subst.: 0,1683 g CO_2, 0,0357 g H_2O. — 0,0565, 0,0541 g Subst.: 6,3, 6,0 ccm N (21°, 755 mm), (21°, 749 mm). — 0,0955 g Subst.: 0,1015 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_3N_2S$ Ber. C 54,03 H 4,54 N 12,61 S 14,44
Gef. „ 54,19 „ 4,72 „ 12,86, 12,69 „ 14,6 .

2-μ-Amidooxazolinyl-2-phenylsulfoharnstoff (VIII).

1 g von dem bei 76° schmelzenden Oxazolidonyl-phenylsulfoharnstoffimid wird auf freier Flamme in alkoholischer Lösung gekocht. Nach dem Abkühlen krystallisiert der Stoff in grobkörnigen Krystallen aus. Derselbe Stoff entsteht, wenn man Oxazolidonyl-phenylsulfoharnstoffimid (VII) über seinen Schmelzp. 76° erhitzt. Schmelzp. 161°.

0,0688 g Subst.: 0,1370 g CO_2, 0,0323 g H_2O. — 0,0517 g Subst.: 0,0538 g $BaSO_4$. — 0,0596, 0,0507 g Subst.: 9,4, 8 ccm N (18°, 759 mm, 12°, 759 mm). — 0,2040 g Subst.: in 10 g Naphtalin 0,65° Depr.

$C_{10}H_{11}ON_3S$
Ber. C 54,25 H 5,01 N 19,00 S 14,5 Mol.-Gew. 221,2
Gef. „ 54,31 „ 5,25 „ 18,48, 18,87 „ 14,29 „ 219,7.

Sulfat. Löst man den einen oder den anderen der beiden isomeren Sulfoharnstoffe in absolutem Alkohol und fügt einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, so erhält man in beiden Fällen dasselbe Sulfat. Schmelzpunkt 171°.

Digitized by Google

0,0742 g Subst.: 8,5 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{10}H_{18}N_2O_3S_2$ Ber. N 13,16 Gef. N 13,31.

Oxazolidonyl-3-allylsulfoharnstoff-2-imid (VII).

Man löst 1 g 2-μ-Amidooxazolin in wenig Alkohol und fügt die berechnete Menge Allylsenföl hinzu. Die Lösung erwärmt sich und scheidet nach einiger Zeit lange weiße Nadeln aus. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol tritt deutlicher Geruch nach Allylsenföl auf. Schmelzp. 101°.

0,1091 g Subst.: 0,1810 g CO_2, 0,0605 g H_2O. — 0,0919 g Subst.: 18,4 ccm N (24°, 750 mm). — 0,0867 g Subst.: 0,1105 g $BaSO_4$. — 0,1746 g Subst.: in 10 g Naphtalin 0,7° Depr.

$C_7H_{11}ON_3S$ Ber. C 45,36 H 5,99 N 22,69 S 17,32 Mol.-Gew. 185,2
Gef. „ 45,24 „ 6,2 „ 22,7 „ 17,51 „ 174,6.

Dibromid. Man löst einen Gewichtsteil des Oxazolidonyl-allylsulfoharnstoffimids in Chloroform und fügt unter Eiskühlung eine Chloroformlösung der äquivalenten Menge Brom hinzu. Die Bromfärbung verschwindet sofort und es scheiden sich weiße Krystalle aus. Ein Überschuß von Brom muß vermieden werden, da sonst die Krystalle ölig werden und sich nicht umkrystallisieren lassen. Aus Alkohol glänzende Blättchen. Schmelzp. 200° unter Gasentwicklung.

0,0470 g Subst.: 0,0422 g CO_2, 0.0132 g H_2O. — 0,0885 g Subst.: 9,4 ccm N (19°, 749 mm). — 0,0748 g Subst.: 0,0513 g $BaSO_4$. — 0,1231 g Subst.: 0,1343 g AgBr.

$C_7H_{11}ON_3SBr_2$ Ber. C 24,34 H 3,21 N 12,18 S 9,29 Br 46,33
Gef. „ 24,49 „ 3,14 „ 12,24 „ 9,42 „ 46,47.

Oxazolidonyl-3-allylsulfoharnstoff.

1 Gewichtsteil des Imids wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Aus Alkohol farblose Nadeln, Schmelzp. 65°.

0,1189 g Subst.: 0,1982 g CO_2, 0,0509 g H_2O. — 0,1270 g Subst.: 16,6 ccm N (17°, 748 mm). — 0,0753 g Subst.: 0,0962 g $BaSO_4$.

$C_7H_{10}O_3N_2S$ Ber. C 45,11 H 5,41 N 15,05 S 17,22
Gef. „ 45,46 „ 4,79 „ 15,14 „ 17,55.

Dibromid. Äquivalente Mengen Oxazolidonyl-allylsulfoharnstoff und Brom, beide in Chloroform gelöst, werden unter Eiskühlung miteinander in Reaktion gebracht. Das entstandene

Digitized by Google

farblose Öl erstarrt nach einiger Zeit. Ein Überschuß von Brom verhindert die Krystallisation. Aus Alkohol Schmelzpunkt 159°.

0,0853 g Subst.: 0,0770 g CO_2, 0,0242 g H_2O. — 0,0852 g Subst.: 6,1 ccm N (17°, 750 mm). — 0,0955 g Subst.: 0,1041 g AgBr.

$C_7H_{10}O_2N_2SBr_2$ Ber. C 24,27 H 2,93 N 8,1 Br 46,20
Gef. „ 24,62 „ 3,18 „ 8,32 „ 46,39.

2-μ-Amidooxazolinyl-2-allylsulfoharnstoff (VIII).

Man erhitzt 1 Gewichtsteil des Oxazolidonylallylsulfoharnstoffimids in amylalkoholischer Lösung am Rückfluß 4 Stunden lang auf freier Flamme. Nach dem Abkühlen scheiden sich aus der Lösung farblose Nadeln aus. Aus Alkohol. Schmelzpunkt 121°.

0,0827 g Subst.: 0,1371 g CO_2, 0,0459 g H_2O. — 0,0752 g Subst.: 14,7 ccm N (19°, 756 mm). — 0,0778 g Subst.: 0,0988 g $BaSO_4$. — 0,1274 g Subst.: in 10 g Naphtalin 0,5° Depr.

$C_7H_{11}ON_3S$ Ber. C 45,36 H 5,99 N 22,69 S 17,32 Mol.-Gew. 185,2
Gef. „ 45,21 „ 6,2 „ 22,73 „ 17,44 „ 178,4.

Das Dibromid konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

2-μ-Amido-5-chlormethyl-oxazolin.

Von Theodor Leipert.

2-Amino-5-brommethyl-oxazolin.

Eine eiskalte Lösung von 10 g Dinatriumcyanamid in 50 ccm Wasser wird unter Rühren langsam mit 22 g Dibromhydrin versetzt. Über Nacht scheiden sich Krystalle ab, die mit Äther gewaschen werden. Aus Wasser. Der Körper schmilzt in Übereinstimmung mit Andreaschs Brompseudoallylharnstoff bei 120°.

2-Amino-5-jodmethyl-oxazolin (*Jodäthylpseudoharnstoff*).

Aus 10 g Dinatriumcyanamid und 31 g Dijodhydrin erhält einen Krystallbrei, den man nach dem Absaugen und Waschen mit Äther aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmelzp. 129°.

0,0895 g Subst.: 0,0935 g AgJ.

$C_4H_7ON_2J$ Ber. J 56,16 Gef. J 56,47.

Digitized by Google

Die so dargestellte Base verfärbt sich selbst nach monatelangem Stehen nur schwach.

Nach den Angaben von Rundquist[1]) kommt man vom Allylharnstoff sehr leicht zum entsprechenden Jodhydrat, das mit einer äquivalenten Menge Natronlauge zerlegt wird. Der Schmelzpunkt der freien Base liegt bei 112°. Der Stoff ist sehr zersetzlich und bräunt sich bereits einige Grade unter seinem Schmelzpunkt. Auch beim bloßen Stehen im geschlossenen Gefäß ist diese Zersetzung auffällig und die Base zerfließt leicht zu einem braunen Sirup. Versuche, durch Jodwasserstoffsäure, Jodwasserstoff in Eisessig oder Aluminiumamalgam das Jod der Base durch Wasserstoff zu ersetzen, um zu einem halogenfreien Methylderivat zu kommen, schlugen fehl. Die nach beiden Verfahren hergestellten Basen geben identische Thiokresylderivate. Schmelzp. 148°.

Monoacetyl-5-chlormethyl-oxazolin-acetat.

1 Gewichtsteil 2-μ-Amido-5-chlormethyl-oxazolin[2]) (Chlorbase), 1 Gewichtsteil entwässertes fein zerriebenes Natriumacetat werden mit 4 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und unter häufigem Umschütteln bis zum Ende der lebhaften Reaktion stehen gelassen. Das erkaltete Reaktionsgemisch versetzt man mit möglichst wenig Wasser, erwärmt, filtriert unter Umständen und läßt über Nacht stehen. Krystalle aus absolutem Alkohol, Schmelzp. 180°.

0,1297 g Subst.: 0,1928 g CO_2, 0,0673 g H_2O. — 4,676 mg Subst.: 0,4704 ccm N (15°, 757 mm). — 0,1913 g Subst.: 0,1165 g AgCl.

$C_8H_{13}O_4N_2Cl$ Ber. C 40,58 H 5,54 N 11,84 Cl 14,99
Gef. „ 40,54 „ 5,81 „ 11,88 „ 15,07.

Beim Kochen des Acetylderivates mit 2 Äquivalenten Natriumcarbonat wird Essigsäure und die Acetylgruppe abgespalten, so daß in der so erhaltenen Lösung die freie Base titriert werden kann. Ein Äquivalent der Acetylverbindung wird in heißem Wasser gelöst, 2 Äquivalente $^n/_{10}$-Natriumcarbonatlösung zugesetzt und 10 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird die Base mit $^n/_{10}$-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange titriert.

0,1562 g Subst. entsprechen 13,21 ccm $^n/_{10}$-Na_2CO_3. — Verbraucht zur Titration der Base 6,52 ccm $^n/_{10}$-HCl.

Ber. 6,6 ccm $^n/_{10}$-HCl.

Die Titration nach der Behandlung mit 1 Äquivalent Sodalösung gibt ganz unzulängliche Werte. Vermutlich wird dabei die Essigsäure neutrali-

[1]) Arch. f. Pharm. **236**, 459 (1898).
[2]) Fromm u. Pirk, A. **442**, 130—149 (1925).

Digitized by Google

siert, die übrigbleibende Monoacetylverbindung ist jedoch zu schwach basisch, als daß sie bei Anwendung der gebräuchlichen Indikatoren titriert werden könnte.

Monoacetyl-5-brommethyl-oxazolin-acetat.

Man läßt Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in dem bereits angegebenen Verhältnisse auf die Brombase einwirken. Aus absolutem Alkohol. Schmelzp. 167,5°.

0,1907 g Subst.: 0,1276 g AgBr.

$C_8H_{12}O_4N_2Br$ Ber. 28,44 Gef. Br 28,48.

5-Chlormethyl-2-imid-oxazolinyl-3-phenylthioharnstoff (VII).

Äquivalente Mengen von Chlorbase und Phenylsenföl werden innig verrieben und im Exsiccator stehen gelassen. Die verwendete Base muß stark getrocknet werden. Der anfangs zähe Krystallbrei wird bald dünnflüssig, um plötzlich unter Erwärmung zu einem harten Kuchen zu erstarren. Der Stoff wird aus 96 proc. Alkohol im Wasserbade umkrystallisiert. Das Sieden des Alkohols muß dabei vermieden werden, da man sonst ein Gemisch des Thioharnstoffs mit seinem höherschmelzenden Isomeren erhält. Schmelzp. 78°.

0,0947 g Subst.: 0,1692 g CO_2, 0,0378 g H_2O. — 0,1152 g Subst.: 15,80 ccm N (17°, 744 mm). — 0,0891 g Subst.: in 10 g Naphtalin 0,34° Depr. — 0,0920 g Subst.: in 10 g Phenol 0,53° Depr.

$C_{11}H_{13}ON_3ClS$ Ber. C 48,95 H 4,49 N 15,67 Mol.-Gew. 269,6
Gef. „ 48,73 „ 4,41 „ 15,8 „ 182,2, 125.

Der 5-Chlormethyl-2-imidoxazolinylphenylthioharnstoff ist bei 40° in alkoholischer Lösung bereits vollständig in freie Chlorbase und Phenylsenföl zerfallen. In der Lösung kann die Base unter Anwendung von Lackmus als Indikator titriert werden.

0,0888 g	Subst.	Ber.	3,30 ccm $^n/_{10}$-HCl.
0,0888 g	„ verbr. b. 40° (15 Minuten)		3,43 ccm „
0,0888 g	„ „ „ 40° (30 „)		3,26 ccm „
0,0888 g	„ „ „ 78° (60 „)		2,48 ccm „
0,0888 g	„ „ „ 78° (2 Stunden)		2,32 ccm „
0,0888 g	„ „ über Nacht		0,90 ccm „

5-Chlormethyl-oxazolinyl-2-phenyl-thioharnstoff (VIII).

Eine alkoholische Lösung von 1 g Chlorbase und 1 g Phenylsenföl wird 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, hierauf der Alkohol bis zur beginnenden Krystallabscheidung abdestilliert. Aus absolutem Alkohol. Schmelzp. 159°. Die Gefahr einen schwer krystallisierenden Sirup zu erhalten, vermeidet man, indem man 5-Chlormethyl-2-imidooxazolinyl-phenylthioharnstoff durch Sieden mit 50-proc. Alkohol in VIII verwandelt.

Digitized by Google

0,0894 g Subst.: 0,1594 g CO_2, 0,0353 g H_2O. — 0,0790 g Subst.: in 10 g Naphtalin 0,20° Depr.

$C_{11}H_{12}ON_3ClS$	Ber. C 48,95	H 4,49	Mol.-Gew. 269,6		
	Gef. „ 48,63	„ 4,42	„ 274,9.		

5-Chlormethyl-oxazolidonyl-3-phenylthioharnstoff.

5-Chlormethyl-2-imid-oxazolinyl-phenyl-thioharnstoff VII wird mit verd. Schwefelsäure über Nacht stehen gelassen. Aus heißem Alkohol durch warmes Wasser, Nadeln. Schmelzp. 124°, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin.

0,0989 g Subst.: 0,1757 g CO_2, 0,0374 g H_2O. — 3,173 mg Subst.: 0,281 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{11}H_{11}N_3O_2ClS$	Ber. C 48,77	H 4,10	N 10,35	
	Gef. „ 48,50	„ 4,24	„ 10,39.	

5-Chlormethyl-2-imid-oxazolinyl-3-allyl-thioharnstoff. (VII).

14 g Chlorbase werden mit 1 g Allylsenföl übergossen und zu einem Brei verrieben. Die Reaktion tritt unter Erwärmung ein, wobei die Masse zuerst dünnflüssig wird und plötzlich zu einem harten Kuchen erstarrt: Aus *warmem* Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 84°. Das Allylderivat ist beständiger als der entsprechende Phenylthioharnstoff. Wirkt siedender Alkohol *kurze Zeit* auf ihn ein, so verändert er sich nicht. Löslich in fast allen organischen Medien.

0,0946 g Subst.: 0,1417 g CO_2, 0,0430 g H_2O. — 0,1405 g Subst.: 0,0880 g AgCl. — 0,1405 g Subst.: 0,1380 g $BaSO_4$. — 0,0904 g Subst.: in 10 g Phenol 0,40° Depr.

$C_8H_{12}N_3OSCl$	Ber. C 41,09	H 5,18	Cl 15,18	S 13,72	Mol.-Gew. 233	
	Gef. „ 40,85	„ 5,09	„ 14,49	„ 13.49	„ 162,4.	

Dibromid. Man versetzt 1 g Thioharnstoff (VII) in Chloroformlösung unter Eiskühlung und Umrühren mit einer gut gekühlten Chloroformlösung von 0,68 g Brom. Die Gelbfärbung verschwindet, sobald sich das Reaktionsprodukt als schweres Öl absetzt. Weiße amorphe Masse, leicht löslich in Alkohol und Wasser, ohne daß sie daraus umkrystallisiert werden kann. Unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Das Rohprodukt schmilzt unscharf bei 130°.

Analyse des Rohproduktes:

0,1954 g Subst.: 0,2605 g AgCl + AgBr nach dem Chlorieren 0,2161 g AgCl. — 0,1874 g AgBr, 0,0731 g AgCl.

$C_8H_{12}N_3OSClBr_2$	Ber. Br 40,54	Cl 8,99	
	Gef. „ 40,82	„ 9,23.	

5-Chlormethyl-oxazolinyl-2-allyl-thioharnstoff (VIII).

Äquimolekulare Mengen von Chlorbase und Allylsenföl werden in absoluter alkoholischer Lösung 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und

Digitized by Google

hierauf der überschüssige Alkohol abdestilliert. Der zurückbleibende dickflüssige Sirup erstarrt nur schwer. Besser stellt man den Stoff aus seinem niedrig schmelzenden Isomeren her, indem man dieses 3 Stunden in alkoholischer Lösung unter Rückfluß kocht. Aus verdünntem Alkohol Nadeln, löslich in heißem Wasser, in Benzol, unlöslich in Chloroform, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 125°.

0,0855 g Subst.: 0,1294 g CO_2, 0,0416 g H_2O. — 0,1123 g Subst.: 17,75 ccm N (17°, 746 mm). — 0,0985 g Subst.: 0,0977 g $BaSO_4$. — 0,1010 g Subst.: in 10 g Naphtalin 0,32° Depr.

$C_8H_{13}N_3OSCl$ Ber. C 41,09 H 5,18 N 17,99 S 13,73 Mol.-Gew. 233
Gef. „ 41,28 „ 5,45 „ 18,26 „ 13,62 „ 219,7.

5-Chlormethyl-oxazolidonyl-3-allyl-thioharnstoff.

Das Imid (VII) bleibt über Nacht unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure stehen. Bei genügender Kühlung lange Nadeln, sonst farbloses Öl, das schwer zum Erstarren gebracht werden kann. Löslich in fast allen organischen Solventien. Aus heißem Alkohol durch warmes Wasser Nadeln vom Schmelzp. 50°.

0,0643 g Subst.: 0,0966 g CO_2, 0,0260 g H_2O. — 0,1982 g Subst.: 20,60 ccm N (18°, 744 mm).

$C_8H_{11}N_2O_2ClS$ Ber. C 40,92 H 4,73 N 11,94
Gef. „ 40,98 „ 4,63 „ 11,94.

5-Chlormethyl-3-methyl-thiazolinyl-oxazolidon. (XIII).

Man erhitzt 1 g 5-Chlormethyl-2-imid-oxazolinyl-3-allyl-thioharnstoff oder 1 g des entsprechenden Oxazolidonylderivates mit 4 ccm konz. Salzsäure in einer Druckflasche 2 Stunden im siedendem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird der Inhalt in eine Schale gespült, am Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und unter guter Kühlung mit verdünnter Natronlauge bis zu schwach saurer Lösung versetzt. Es scheidet sich ein gelbliches, beim Reiben rasch erstarrendes Öl ab. Beim Überschreiten des Neutralpunktes wird der Stoff schmierig und zersetzt sich. Aus heißem Alkohol durch warmes Wasser. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin. Schmelzp. 100°.

0,0605 g Subst.: 0,0911 g CO_2, 0,0239 g H_2O. — 0,2001 g Subst.: 20,40 ccm N (14°, 744 mm). — 0,0519 g Subst.: in 10 g Naphtalin 0,17° Depr.

$C_8H_{11}N_2O_2ClS$ Ber. C 40,92 H 4,73 N 11,94 Mol.-Gew. 234,65
Gef. „ 41,07 „ 4,42 „ 11,88 „ 212,5.

Digitized by Google

II. Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf schwefelhaltige organische Verbindungen;

von *Emil Fromm und Paul Fantl.*

Fromm[1]) hat nachgewiesen, daß Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen gegenüber Wasser, Alkalien, Aminen und Hydrazinen, Regelmäßigkeiten aufweisen, wonach durch die genannten Agenzien 1 Atom Schwefel elementar abgespalten wird. An seine Stelle tritt der Hydroxyl- bzw. Aminorest, während das zweite Schwefelatom in eine Sulfhydrylgruppe übergeführt wird. Oft sind die Spaltprodukte unbeständig und zerfallen oder sie reagieren miteinander weiter. Bisher war über das Verhalten des Hydroxylamins gegenüber solchen Disulfiden nichts bekannt. Im folgenden soll über derartige Versuche berichtet werden.

Auf manche Disulfide wirkt Hydroxylamin überhaupt nicht ein, wenn die Reaktionstemperatur oberhalb des Zersetzungspunktes des Hydroxylamins liegt. In anderen Fällen wirkt es als Reduktionsmittel. In wieder anderen Fällen verhält es sich hydrolysierend wie ein Alkali. Mit leicht spaltbaren Substanzen tritt es analog den Aminen bzw. Hydrazinen in Reaktion und in das Molekül des Disulfids für Schwefel ein.

Hydroxylamin und Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen.

(Mit *Max Adler.*)

Persulfocyansäure[2]) liefert mit Hydroxylamin in der Hitze Schwefelwasserstoff. Im Rückstande findet sich ein Gemenge von Schwefel und Rhodanammonium vor. Völckel[3]) und Fleischer[4]) beobachteten eine ähnliche Zerlegung durch Kalilauge oder Ammoniak in der Hitze. Hydroxylamin hat also hier wie ein Alkali gewirkt. Phenylsulfurethansulfür[5]) wird durch Hydroxylamin nur zum Phenylsulfurethan reduziert. Fromm und Tausent[6]) konnten mit Phenylhydrazin gleichfalls nur eine Reduktion erreichen. Thiobenzoylthioessigsäure-

[1]) A. **348**, 144 (1906).
[2]) Klason, J. pr. **38**, 368 (1888).
[3]) A. **43**, 74 (1842).
[4]) A. **179**, 204 (1875).
[5]) P. Jacobson, B. **19**, 1813 (1886).
[6]) B. **42**, 1957 (1909).

Digitized by Google

disulfid[1]) konnte mit Hydroxylamin überhaupt nicht zur Reaktion gebracht werden. Das ist nicht verwunderlich, da auch Phenylhydrazin mit dieser Substanz erst bei 180° reagiert. Bei dieser Temperatur ist aber das Hydroxylamin zerfallen. Formamidin-disulfid[2]), welches als salpetersaures Salz zur Anwendung kam, reagiert leicht mit Hydroxylamin. Nach der Schwefelwasserstoffentwicklung entbindet die Lösung Stickstoffdioxyd und Schwefel scheidet sich ab. Ein einheitliches Reaktionsprodukt konnte nicht gefaßt werden. Vielleicht ist *Oxyguanidin* entstanden.

$$H_2N.C(:NH).SS.C(:NH).NH_2 + H_2NOH = HONH.C(:NH).NH_2 + S + HS.C(:NH).NH_2,$$

welches nach Prätorius und Seidler[3]) unter Abgabe von Stickoxyden zerfällt. Es können die Stickoxyde aber auch von der Reduktion des Nitrations herrühren. Da nicht bekannt ist, wie sich Formamidindisulfid bei der Disulfidspaltung verhält, wurde es mit Anilin und Diäthylamin in Reaktion gebracht. Im ersten Falle wurde das schon bekannte *Phenylguanidin*[4]) als Pikrat und Dibenzoat übereinstimmend mit den Literaturangaben erhalten. Im zweiten Falle entsteht *asymmetrisches Diäthylguanidin*, welches bisher nur flüchtig von Erlenmeyer[5]) beschrieben wurde. Fromm und Kapeller[6]) stellten dieses Guanidin aus Cyanamid und Diäthylaminchlorhydrat her. Die Pikrate der auf beide Arten dargestellten Substanzen schmelzen gleich und geben gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$$H_2N.C(:NH).S.S.C(:NH).NH_2 + (C_2H_5)_2NH = H_2N.C(:NH).N(C_2H_5)_2 + S + HS.C(:CH).N_2.$$

Benzoyldisulfid[7]) setzt sich mit Hydroxylamin unter Bildung von sehr wenig *Benzhydroxamsäure* und hauptsächlich *Dibenzhydroxamsäure* um. Der Verlauf ist augenscheinlich der folgende:

---

[1]) E. Baumann u. E. Fromm, B. **30**, 110 (1897).
[2]) Storch, M. **11**, 452 (1890). [5]) J. pr. **21**, 132 (1880).
[4]) A. Kämpf, B. **37**, 1631 (1904).
[5]) B. **14**, 1869 (1881). [6]) Unveröffentlicht.
[7]) Engelhardt, Z. **4**, 357; E. Fromm u. Ph. Schmoldt, B. **40**, 2682 (1907).

Digitized by Google

Benzoyldisulfid reagiert mit Hydroxylamin in erster Phase unter Bildung von Benzhydroxamsäure und *Thiolbenzoesäure.*

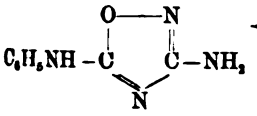
$$C_6H_5CO.S.S.CO.C_6H_5 + H_2NOH = C_6H_5CO.NHOH + S + HS.CO.C_6H_5.$$

Thiolbenzoesäure und Benzhydroxamsäure reagieren miteinander unter Bildung von *Dibenzhydroxamsäure.*

$$C_6H_5.CO.NHOH + HS.CO.C_6H_5 = H_2S + C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_5.$$

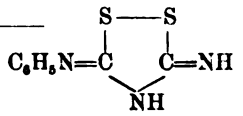
Hydroxylamin reagiert mit Phenylthiuret[1]) (XV) ähnlich den Aminen und Hydrazinen[2]) und tritt in das Molekül des Thiurets für Schwefel ein. Das entstandene Produkt ist aber unbeständig und spaltet sofort Schwefelwasserstoff unter Bildung eines Furodiazolderivates ab. Es können nun, je nachdem der Hydroxylaminorest für das eine oder andere Schwefelatom eingetreten ist, eines der beiden isomeren Furodiazole bzw. Azoxime, XIV oder XVI entstanden sein.

XIV

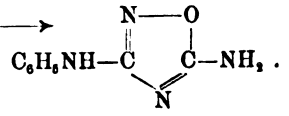


5-Anilino-3-amino(a, b)-furodiazol,

XV



XVI



3-Anilino-5-amino-(a, b)-furodiazol.

Zwischen diesen beiden Formeln konnte bisher nicht entschieden werden. Der Abbau durch Alkalien liefert Ammoniak, Kohlendioxyd und Anilin, Produkte, die über die Konstitution nichts aussagen können. Mit Salpetersäure erhält man ein Nitroprodukt. Die Spaltbarkeit durch Alkali und die Beständigkeit gegen Säure kann als Beweis für die Zugehörigkeit der Substanz zu den Furodiazolen angesehen werden. Zur Entscheidung der Konstitution wurde versucht, aus zwei bekannten Stoffen, dem 3-Benzoyl-5-amino-[3]) und 5-anilino[4]) (a, b)-furodiazol (XVII) durch Ersatz der Benzoylgruppe durch eine Aminogruppe bzw. durch eine Anilinogruppe zu einer der isomeren Verbindungen XIV bzw. XVI zu gelangen. Leider reagieren

[1]) E. Fromm, A. 275, 27 (1893).

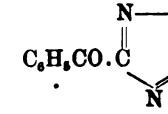
[2]) E. Fromm u. E. Vetter, A. 356, 178 (1907).

[3]) J. Böeseken, van Lennep, R. 31, 196 (1912) bezeichnet als Benzoyl-imino-ψ-α,β-furazan.

[4]) J. Böeseken, R. 16, 297 (1897); Wieland u. Gmelin, A. 375, 302 (1910).

Digitized by Google

die beiden Stoffe weder mit Ammoniak noch mit Anilin, so daß der Konstitutionsbeweis aussteht.

XVII  $C_6H_5CO.C$ $C—NH_2[NH.C_6H_5]$.

Die Reaktion zwischen Phenylthiuret und Hydroxylamin verläuft also in qualitativer Hinsicht nach den Regeln der Disulfidspaltung. Bestimmt man aber die Menge des elementar abgespaltenen Schwefels, so findet man überraschenderweise, daß sie viel größer ist als es die aufgestellte Reaktionsgleichung verlangt. Dafür ist die Menge des abgespaltenen Schwefelwasserstoffs kleiner als der Theorie entspricht. Es lag die Vermutuug nahe, daß der Schwefelwasserstoff während der Reaktion zu Schwefel oxydiert worden ist. Welches konnte das Oxydationsmittel sein? Phenylthiuret kommt als solches nicht in Betracht, weil es sofort durch Hydroxylamin aufgespalten wird. Das Reaktionsprodukt hat keine oxydativen Eigenschaften. Hydroxylamin ist ein starkes Reduktionsmittel, kann aber, wie schon beobachtet wurde[1]), auch oxydierend bzw. dehydrierend wirken. Es fragte sich, ob Hydroxylamin auch auf Schwefelwasserstoff dehydrierend wirkt. Da darüber bis jetzt nichts bekannt ist, wurden besondere Untersuchungen zu diesem Zwecke angestellt. Diese ergaben, daß freies Hydroxylamin Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiert, indem es selbst zu Ammoniak reduziert wird.

$$NH_2OH + H_2S = NH_3 + H_2O + S.$$

Die Reaktion verläuft allerdings nicht quantitativ, denn im günstigsten Falle werden nur 70—85 Proc. des Hydroxylamins in Ammoniak verwandelt. Den Rest findet man im Reaktionsprodukt vor, soweit er nicht der Selbstzersetzung unterlegen ist. Die durch Dehydrierung abgeschiedene Menge Schwefel entspricht aber fast quantitativ dem dabei entweichenden Ammoniak. Zur Bestimmung des Hydroxylamins wurde die Methode von Raschig[2]) modifiziert.

---

[1]) H. Biltz, B. **29**, 2080 (1896); F. Haber, B. **29**, 2444; S. Tanatar, B. **32**, 241 (1899); A. Gutmann, B. **53**, 444 (1920); **55**, 3007 (1922); Z. a. Ch. **66**, 233 (1910). [2]) A. **241**, 190 (1887).

Digitized by Google

Hydroxylamin und Hydrazodithiodicarbonamid.

(Mit *M. Feniger.*)

Da Hydrazin nach Fromm und Layer[1]), Arndt und Bielich[2]) und Wetternick (s. unten) mit Hydrazodithiodicarbonamid unter Bildung von Triazolen reagiert, lag es nahe, eine ähnliche Ringbildung bei der Einwirkung von Hydroxylamin zu erwarten. Tatsächlich tritt auch eine lebhafte Reaktion unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Das Hydroxylamin tritt jedoch nicht in das Molekül des Hydrazodithiodicarbonamids ein, sondern wirkt lediglich wie Alkali Schwefelwasserstoff abspaltend. Neben diesem findet man ausschließlich das bereits mehrfach beschriebene *3,5-Diamino-(4-thio-1,2-diazol)*, welches sowohl als Chlorhydrat, wie auch Benzoat, Acetat und Benzalverbindung isoliert und identifiziert werden konnte.

Hydroxylamin und Disulfide.

(Mit *M. Adler.*)

3,3 g Hydroxylaminsulfat werden nach Neutralisation mit Bariumhydroxyd mit 3 g Persulfocyansäure in wäßriger Lösung aufgekocht. Es entweicht Schwefelwasserstoff und beim Erkalten scheidet sich Schwefel aus. Das Filtrat gibt mit Ferrichlorid sowie mit Silbernitrat die Rhodanreaktionen. Man findet 1,03 g Schwefel, berechnet für S_2 1,28 g und 0,8526 g Rhodanammon.

Phenylsulfurethansulfür und Hydroxylamin.

3 g des obigen Disulfids werden mit einer methylalkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin (aus 2 g Chlorhydrat) 4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Es entweicht Schwefelwasserstoff und sehr wenig Ammoniak. Die alkoholische Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle (Schmelzp. 69°), welche sich als Phenylsulfurethan[3]) erweisen.

4,600 mg Subst.: 0,805 ccm N (23°, 750 mm).

$C_9H_{12}ONS$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,54.

---

[1]) A. **433**, 2 (1923).
[2]) B. **56**, 809 (1923).
[3]) Bamberger, B. **15**, 2164 (1882).

Digitized by Google

Phenylguanidin.

105 g vom frisch hergestellten salpetersaurem Formamidindisulfid werden mit 100 g (3 Mol.) Anilin vermischt und im siedenden Wasserbade unter öfterem Schütteln 1 Stunde erwärmt. Die klare braune Lösung wird mit Lauge versetzt und das überschüssige Anilin durch Wasserdampf entfernt. Die erkaltete alkalische Lösung wird abgegossen, die eine Hälfte wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert, die andere nach dem Ansäuern mit Pikrinsäure versetzt.

Dibenzoyl-phenylguanidin. Aus 96-proc. Alkohol. Schmelzp. 187° (A. Kaempf, a. a. O. 187°).

4,994, 5,904 mg Subst.: 13,480, 15,907 mg CO_2, 2,280, 2,700 mg H_2O. — 6,946 mg Subst.: 0,785 ccm (24°, 751 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_3$	Ber. C 73,43	H 4,99	N 12,24
	Gef. „ 73,64, 73,49	„ 5,11, 5,11	„ 12,02.

Pikrat. Braungelbe Nadeln aus siedendem Alkohol. Schmelzp. 222° unter Zersetzung (Kaempf, a. a. O. 221—222°).

3,412, 4,286 mg Subst.: 5,320, 6,631 mg CO_2, 1,105, 1,278 mg H_2O. — 2,935 mg Subst.: 0,589 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{13}H_{12}O_7N_6$	Ber. C 42,85	H 3,32	N 23,08
	Gef. „ 42,54, 42,21	„ 3,62, 3,33	„ 22,80.

Im Filtrat läßt sich Thioharnstoff durch ammoniakalische Silberlösung[1]) und nach Claus[2]) nachweisen.

Asymmetrisches Diäthylguanidin.

46 g frisch hergestelltes salpetersaures Formamidindisulfid werden in Äthylalkohol suspendiert und nach Zugabe einer wäßrigen Lösung von 27,4 g (1 Mol.) Diäthylaminchlorhydrat mit Natronlauge neutralisiert und 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel, macht mit Lauge stark alkalisch und treibt mit Wasserdampf das unverbrauchte Diäthylamin ab. Nach Ansäuern wird mit Pikrinsäure gefällt. Aus siedendem Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 220° unter Zersetzung. Mischschmelzpunkt mit einem Pikrat aus Cyanamid und Diäthylaminchlorhydrat keine Depression.

3,210, 2,395 mg Subst.: 0,678, 0,515 (22°, 752 mm, 24°, 752 mm) ccm N.

$C_{11}H_{16}O_7N_6$ Ber. N 24,42 Gef. N 24,18, 24,45.

---

[1]) H. Salkowski, B. 26, 2497 (1893).

[2]) A. 179, 129 (1875).

Digitized by Google

Formamidindisulfid und Hydroxylamin.

Wäßrig alkoholische Lösungen von den beiden Stoffen reagieren in der Wärme lebhaft. Zunächst entweicht Schwefelwasserstoff, dem plötzlich und stürmisch Stickstoffdioxyd folgt. Beim Erkalten scheidet sich Schwefel aus. Aus dem Filtrate konnte weder durch Benzoylieren noch durch Versetzen mit Pikrinsäure oder auf andere Weise ein Reaktionsprodukt gefaßt werden.

Dibenzhydroxamsäure.

5 g Benzoyldisulfid werden in absolutem Methylalkohol suspendiert und mit 1 Mol. freiem Hydroxylamin versetzt. In der Kälte entweicht bereits Schwefelwasserstoff. Das Gemisch wird so lange im Sieden erhalten, bis die Gasentwickluug aufhört. Die erkaltete sauer reagierende Lösung wird von ausgeschiedenem Schwefel filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und nach dem Absaugen das anhaftende Öl mit Äther ausgewaschen. Aus Alkohol weiße Nadeln. Schmelzp. 160°.

3,742 mg Subst.: 9,545 mg CO_2, 1,520 mg H_2O. — 7,016, 8,727 mg Subst.: 0,369, 0,4596 (15°, 752 mm, 18°, 752 mm) ccm N.

$C_{14}H_{11}O_2N$	Ber. C 69,72	H 4,6	N 5,81
	Gef. „ 69,57	„ 4,55	„ 6,16, 6,11.

Das Filtrat enthält geringe Mengen Benzhydroxamsäure. Mit Eisenchlorid kirschrote Färbung.[1]) Nach Neutralisation mit Ammoniak erzeugt Bariumchlorid eine geringe krystallinische Fällung.[2]) Eine Analyse konnte wegen der geringen Menge nicht ausgeführt werden.

5-Anilino-3-amino-(ab)-furodiazol(nitrat) war *3-Anilino-5-amino-(ab)-furodiazol(nitrat)*. XIV oder XVI.

10 g Phenylthiuretchlorhydrat werden mit einer Lösung von Hydroxylamin (aus 4,64 g Chlorhydrat und 1,52 g Natrium) in 100 ccm Methylalkohol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Es entweicht Schwefelwasserstoff und Schwefel scheidet sich aus (1,9 g ber. für S 1,06 g). Der entweichende Schwefelwasserstoff wird in ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd aufgefangen und als Bariumsulfat bestimmt (gef. 2,1556 g $BaSO_4$ = 0,296 g S; ber. 1,06 g S). Die vom Schwefel befreite Lösung wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand in heißem Wasser gelöst und mit

[1]) Bamberger, B. 32, 1805 (1899).
[2]) Lossen, A. 161 354 (1872).

Digitized by Google

10-proc. Salpetersäure gefällt. Weiße, gelegentlich schwach rötliche Blättchen (4,9 g, d. i. 60 Proc. d. Th.). Das Nitrat wird aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpunkt je nach dem Erhitzen 210—215° unter Zersetzung. Schwerlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, leichtlöslich in siedendem Alkohol.

0,0860 g Subst.: 0,1265 g CO_2, 0,0325 g H_2O. — 5,381 mg Subst.: 7,873 mg CO_2, 2,020 mg H_2O. — 8,672 mg Subst.: 0,919 ccm N (20°, 758 mm).

$C_6H_8ON_4HNO_3$	Ber. C 40,17	H 3,79	N 29,29
	Gef. „ 40,12, 39,9	„ 4,22, 4,2	„ 29,08.

Erwärmt man das Nitrat mit einer gesättigten Barytlösung, so entweicht Ammoniak und Bariumcarbonat scheidet sich aus. In der Lösung findet sich Anilin, welches diazotiert und durch alkalische Naphtollösung nachgewiesen wird. Andere Spaltprodukte konnten nicht aufgefunden werden.

Furodiazolchlorhydrat. Nimmt man den im vorigen Versuch erhaltenen Rückstand in heißer verdünnter Salzsäure auf, so scheiden sich beim langsamen Erkalten über einer schmierigen Masse Krystalle ab. Nach mehreren Krystallisationen aus verdünnter Salzsäure und bei Verwendung von Tierkohle erhält man das Chlorhydrat rein weiß. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Ätzkali enthält die Substanz 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 137°. Krystallwasserfreie Substanz ist sehr hygroskopisch, Analysen wurden daher nur mit der krystallwasserhaltigen durchgeführt.

0,0782, 0,951 g Subst.: 0,1192, 0,1433 g CO_2, 0,0372, 0,0442 g H_2O. — 2,552, 4,594 mg Subst.: 0,547, 0,964 (23°, 751 mm, 21°, 752 mm) ccm N.

0,0747, 0,0461 g Subst. verbr. 3,25, 2,02 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$,
0,0964, 0,0836 g „ verl. bei 110° 0,0072, 0,0063 g H_2O.

$C_6H_8ON_4$, HCl, H_2O

Ber. C 41,64	H 4,89	N 24,28	HCl 15,81	H_2O 7,81
Gef. „ 41,57	„ 5,32	„ 24,43	„ 15,87	„ 7,47
„ „ 41,1	„ 5,2	„ 24,11	„ 15,98	„ 7,54.

Pikrat. Vol. gelber mikrokrystallinischer Körper. Aus 96-proc. Alkohol. Schmelzp. 236° unter Zersetzung.

0,0891 g Subst.: 0,1348 g CO_2, 0,0267 g H_2O. — 3,480, 3,421 mg Subst.: 0,724, 0,719 (15°, 750 mm, 21°, 752 mm) ccm N.

$C_6H_8ON_4$, $C_6H_3O_7N_3$	Ber. C 41,48	H 2,74	N 24,2
	Gef. „ 41,26	„ 3,35	„ 24,33, 24,15.

Dibenzoylverbindung. Aus dem Chlorhydrat nach Schotten-Baumann in Sodalösung erhalten. Aus Chloroform durch Fällen mit 96-proc. Alkohol. Weiße verfilzte Nadeln. Schmelzp. 168°.

0,0612 g, 3,955 mg Subst.: 0,1533 g, 9,967 mg CO_2, 0,0255 g, 1,605 mg

Digitized by Google

H_2O. — 3,949, 4,869 mg Subst.: 0,497, 0,629 (23°, 749 mm, 23°, 746 mm) ccm N.

$C_6H_6ON_4(C_6H_5CO)_2$ Ber. C 68,74 H 4,18 N 14,58
Gef. „ 68,32, 68,72 „ 4,66, 4,54 „ 14,3, 14,62.

Nitrofurodiazolnitrat. Wenn man das Furodiazolnitrat mit wenig kons. Salpetersäure so lange erwärmt, bis die stürmische Stickstoffdioxydentwicklung aufgehört hat, so scheidet sich beim raschen Abkühlen eine kleine Menge einer gelben Substanz ab. Aus wenig heißem Wasser. Schmelzpunkt 205° unter Zersetzung.

3,564, 5,450 mg Subst.: 4,400, 6,802 mg CO_2, 1,025, 1,536 mg H_2O. — 2,988, 2,664 mg Subst.: 0,769, 0,685 (18°, 750 mm, 20°, 750 mm) ccm N.

$C_6H_7ON_4$-NO_2, HNO_3 Ber. C 33,79 H 2,83 N 29,58
Gef. „ 33,67, 34,04 „ 3,22, 3,15 „ 29,8, 29,56.

Furodiazolbase. Das Chlorhydrat wird in verdünnter Lauge gelöst und ausgeäthert. Schwach gelbgefärbtes Öl, welches nach längerer Zeit erstarrt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Aus Äther umgelöst farblose Tafeln. Schmelzp. 130°. Wegen mangelhafter Reinigung nicht ganz analysenrein.

3,902 mg Subst.: 1,064 ccm N (23°, 752 mm).
$C_6H_6ON_4$ Ber. N 31,82 Gef. N 31,12.

Schwefelwasserstoff und Hydroxylamin.

In einem weithalsigen Kolben mit doppeltdurchbohrtem Stopfen wird aus einer gewogenen Menge Hydroxylaminchlorhydrat das Hydroxylamin durch die äquivalente Menge Sodalösung in Freiheit gesetzt. Durch die eine Bohrung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. In der zweiten Bohrung befindet sich ein Rückflußkühler mit Ableitungsrohr, welches in verdünnte Salzsäure taucht. Wenn die Luft aus dem Reaktionsraum durch Schwefelwasserstoff verdrängt ist, wird zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird gelb und schließlich braun. Nach 4 Stunden läßt man im Schwefelwasserstoffstrom erkalten. Die Farbe der Lösung hellt sich unter Schwefelabscheidung auf. Hierauf wird der Schwefelwasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure aufgekocht und der Schwefel auf einem gewogenen Filter gesammelt. Im Filtrate und in der Vorlage wird Ammoniak nach Ronchèse[1]), Hydroxylamin nach einer unten zu beschreibenden Methode bestimmt.

[1]) C. 1907, II, 1115; Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. Durch Versuche mit Hydroxylamin-Ammoniakgemischen wurde festgestellt, daß Hydroxylamin bei dieser Art der NH_4-Best. nicht stört.

Digitized by Google

Alle Versuche wurden mit Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm H_2O durchgeführt.

0,1894	geben	0,0344 g	S,	0,0190 g	NH_3	zurückgewonn.	0,0588 g	NH_2OH, HCl.
1,0137	„	0,3569 g	S,	0,1891 g	„	„	0,0324 g	„
1,0656	„	0,3147 g	S,	0,1683 g	„	„	0,1054 g	„
1,0075	„	0,3472 g	S,	0,1867 g	„	„	0,1209 g	„

Ber. nach Gleichung $NH_2OH + H_2S = NH_3 + H_2O + S$

Gef. in Proc. d. Th.: S 57, 79, 71,06, 84,94

NH_3 59,77, 78,79, 71,55, 86,06.

Bei der *quantitativen Bestimmung* des *Hydroxylamins* ergab die jodometrische Methode von Meyeringh[1]) um 10—15 Proc. zu hohe Resultate. Die oxydimetrische Bestimmung mit Ferrisalzen nach Raschig (a. a. O.) ergab nicht konstante Werte, bedingt durch die Nebenreaktion $2H_2NOH + 3O = 3H_2O + 2NO$. Es gelingt aber durch Anwendung einer stark schwefelsauren Ferrisulfatlösung (50 g Ferrisulfat und 200 g H_2SO_4 pro Liter) die Reaktion in der Richtung dieser Nebenreaktion zu leiten. 1000 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ entsprechen 30 H_2NOH, HCl.

10 ccm einer 1-proc. Hydroxylaminchlorhydratlösung werden mit 10 ccm obiger Ferrisulfatlösung versetzt und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird Mangansulfat-phosphorsäurelösung bis zur Entfärbung hinzugefügt und mit $^n/_{10}$-$KMnO_4$ das Ferroeisen titriert.

0,0946 verbr. 40,18, 40,2, 41,03 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$

Gef. 0,0944, 0,0944, 0,0950.

Die Bestimmungen wurden acidimetrisch kontrolliert und bis auf die Versuchsfehler übereinstimmend gefunden.

III. Über Abkömmlinge der Thiosemicarbazide und Hydrazothiodicarbonamide;

von *E. Fromm* und *Regine Kapeller.*

Einwirkung von Säurechloriden auf Thiosemicarbazide und Hydrazodithiodicarbonamide.

(Mit *M. Feniger*, *P. Krauß* und *M. Schwanenfeld.*)

Es hat sich gezeigt[2]), daß 4-o-*Tolyl*thiosemicarbazid gegenüber siedendem Benzoylchlorid sich anders verhält als 4-*Phenyl*thiosemicarbazid[3]) und 4-Anisylthiosemicarbazid.[4]) Das 4-o-Tolylthiosemicarbazid spaltet ungleich den andern analog zusammen-

[1]) B. **10**, 1940 (1877).

[2]) Fromm u. Soffner, A. **434**, 285 (1923).

[3]) Pulvermacher, B. **25**, 2818 (1892); **27**, 815 (1894); Fromm und Trnka, A. **442**, 150 (1925).

[4]) Fromm u. Frey, A. **434**, 285 (1923).

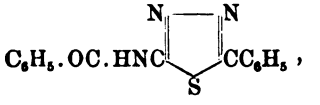
Digitized by Google

gesetzten Stoffen bei dieser Behandlung Hydrazin ab und liefert Abkömmlinge des Di-o-tolylhydrazodithiodicarbonamids, wie Fromm und Szendrö[1]) durch Benzoylierung dieses Stoffes festgestellt haben. Um sich zu überzeugen, ob etwa die Methylgruppe des o-Tolylthiosemicarbazids an dessen anormalen Verhalten schuldig ist, wurde jetzt p-Tolylthiosemicarbazid denselben Einwirkungen von Benzoylchlorid unterworfen. Da auch bisher der Einfluß von Benzoylchlorid auf das nicht substituierte Thiosemicarbazid nicht untersucht war, wurde auch dieses in den Kreis der Studien einbezogen. Bei all diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß nur das o-Tolylderivat das anormale Verhalten zeigt. So war auch vorauszusehen, daß das o-Tolylhydrazodithiodicarbonamid (vgl. Fromm und Szendrö[1]) beim Benzoylieren sich anormal verhalten könnte und deshalb wurden, um auch normale Produkte zur Grundlage der Untersuchung zu machen, das unsubstituierte Hydrazodithiodicarbonamid und das Diphenylhydrazodithiodicarbonamid der Benzoylierung unterworfen.

Benzoylierung der Thiosemicarbazide.

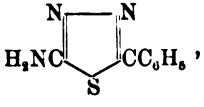
Bei der Benzoylierung des unsubstituierten Thiosemicarbazids, sowohl nach Schotten-Baumann wie in Pyridinlösung als auch mit einem Überschuß von Benzoylchlorid in der Hitze wird niemals Hydrazin abgespalten, sondern nur Salzsäure und Wasser. Das auf diese Art entstandene Anhydrodibenzoat konnte der Formel eines Thiodiazols XVIII oder eines Triazols XIX entsprechen.

XVIII



XIX

XX



Die Entscheidung zugunsten von XIX ergibt sich daraus, daß sich der Stoff mit Natronlauge und Benzylchlorid leicht in den Thiobenzylderivat überführen läßt.

Um einen Stoff der Formel XVIII zu erhalten, konnte man sich des Verfahrens von Young und Eyre[2]) bedienen, welche das Benzalthiosemicarbazon mit Eisenchlorid oxydiert und einen

[1]) B. **58**, 970 (1925).

[2]) Chem. Soc. J. **79**, 54—60 (1901).

Digitized by Google

Stoff erhalten haben, den sie als *Aminophenylthiodiazol* (XX) bezeichnen. Dieser Stoff mußte als primäres Amin mit Senföl reagieren. Als diesbezügliche Versuche negativ ausfielen, benzoylierte man das Produkt von Young und Eyre nach Schotten-Baumann in der Erwartung, den Stoff XVIII zu bekommen und war nicht wenig erstaunt, als das Produkt dieser Benzoylierung nicht XVIII, sondern XIX war, welches sich benzylieren ließ. Demnach ist der Stoff von Young und Eyre nicht das Thiodiazol XX, sondern das Triazol gemäß XIX.

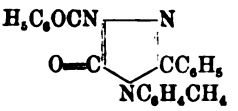
Wie die übrigen substituierten 4-Arylthiosemicarbazide wird auch das 4-p-Tolylthiosemicarbazid durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann in das gelbgefärbte Tetrabenzoat $C_7H_7.NBz.CSN.Bz.NBz_2$ übergeführt. Neben diesem gelben Tetrabenzoat dürfte das primäre Benzoylierungsprodukt ein Dibenzoat enthalten. Beide Stoffe wurden nicht rein isoliert. Durch Behandeln des rohen Benzoates mit starkem Alkohol in der Kälte erhält man eine gelbe Lösung — welche vermutlich beide Stoffe enthält — und nebenbei das Gemenge zweier kryst. Stoffe, welche sich beide vom Dibenzoat ableiten. Verseift man die gelbe Lösung durch Kochen mit Ätzkali, so gewinnt man leicht zwei schwefelfreie Produkte, und zwar aus dem Tetrabenzoat ein in Alkali unlösliches, das *4-p-Tolylsemicarbazid-tetrabenzoat*, aus dem Dibenzoat ein aus der alkoholisch-alkalischen Lösung durch Salzsäure fällbares Produkt, das *4-p-Tolylsemicarbazid-dibenzoat* $C_7H_7NHCO.NBzNHBz$, welch letzteres sich durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid in das *2-Benzoyl-3-oxy-4-tolyl-5-phenyl-1,2,4-triazol* XXI überführen läßt.

Durch die Auffindung der schwefelfreien Benzoylkörper wird wahrscheinlich gemacht, daß sich in der gelben Ausgangslösung die analogen Thioverbindungen befunden haben. Von diesen beiden Stoffen ist augenscheinlich das Dibenzoat gegen Alkali weniger beständig, denn es zerfällt bereits zum Teil bei der Behandlung nach Schotten-Baumann — unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser — in das Gemenge des *3-Thio-4-tolyl-5-phenyl-1,2,4-triazol-2-benzoats* (XXII) und des *3-Tolyl-imino-5-phenyl-4-thio-1,2-diazolin-2-benzoat* (XXIII). Diese beiden Stoffe sind miteinander stellungsisomer.

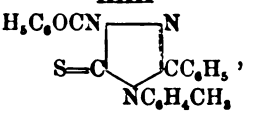
Um die Konstitution dieser beiden Verbindungen zu beweisen, wurden sie mit alkoholischer Natronlauge gekocht.

Digitized by Google

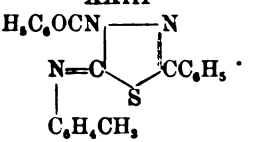
XXI



XXII



XXIII



Dabei ergab der Körper XXII ein *3-Thio-4-tolyl-5-phenyl-1,2,4-triazol* XXIV. Der Stoff ist in Alkali leicht löslich und liefert mit Benzylchlorid — wie vorauszusehen — ein *Thiobenzylprodukt.* Wird der Körper XXIII der alkalischen Verseifung unterworfen, so resultiert ein in Alkalien unlöslicher Stoff, nämlich das *3-Tolyl-imino-5-phenyl-4-thio-1,2-diazolin.*

Ein Benzylprodukt von diesem Körper darzustellen, ist, wie vorauszusehen war, nicht gelungen. Dagegen gelingt es denselben Stoff beim Erhitzen mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid in XXIII wieder überzuführen.

Beim Erhitzen von 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid mit einem geringen Überschuß von Benzoylchlorid ohne Verdünnungsmittel erhält man den oben schon auf andere Weise dargestellten, nicht benzoylierten Stoff.

Wird das 4-p-Tolylthiosemicarbazid mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid längere Zeit erhitzt, so gelangt man zu dem ebenfalls oben schon erwähnten *3-Tolylimido-5-phenyl-4-thio-1,2-diazolin-2-benzoat* XXIII.

Demnach werden alle 4-Arylthiosemicarbazide bei Behandlung mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann ausnahmslos in Tetrabenzoate und entweder in Mono- oder in Dibenzoate überführt. Solche Mono- und Dibenzoate oder deren Anhydroprodukte sind isoliert worden beim 4-Phenylthiosemicarbazid, beim 4-o-Anisylthiosemicarbazid und nun auch beim 4-p-Tolylthiosemicarbazid.

Gegenüber heißem Benzoylchlorid hat nur das 4-o-Tolylthiosemicarbazid von Fromm und Soffner[1]) eine Ausnahmsstellung angenommen, denn nur bei diesem Stoff wird neben Schwefelwasserstoff und Salzsäure auch Hydrazin abgespalten. Alle anderen 4-Arylthiosemicarbazide verlieren bei ähnlicher Behandlung nur Wasser und Salzsäure und bilden Thiobiazoline wie in der vorliegenden Arbeit, oder Thiotriazole wie bei

[1]) A. a. O.

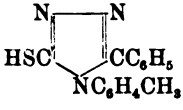
Digitized by Google

Fromm und Frey[1]) oder gar beide Verbindungen nebeneinander wie bei Fromm und Trnka.[2])

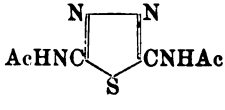
Acylierung von Hydrazodithiodicarbonamiden.

Alle Hydrazodithiodicarbonamide spalten bei jeder Acylierung Schwefelwasserstoff ab. Beim unsubstituierten Hydrazodithiodicarbonamid ist es ganz gleichgültig, welche Acylierungsmethode man wählt, ob man nach Schotten-Baumann benzoyliert oder in Pyridinlösung oder ob man mit Benzoylchlorid erhitzt oder ob man gar mit Essigsäureanhydrid kocht, die Abspaltung von Schwefelwasserstoff führt in diesen Fällen immer zu Abkömmlingen des Thiodiazols z. B., zu den von Fromm und Layer[3]) bereits beschriebenen und auf anderem Wege erhaltenen Stoffen (XXV). Auch aus Diphenylhydrazodithiodicarbonamid entstehen Abkömmlinge des Thiodiazols, aber nur in saurer Lösung. Der Stoff (XXVI) selbst, welchen Freund und Wischewiansky[4]), Busch und Schmidt[5]), Fromm und Nerz[6]) bereits in Händen gehabt haben, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid in der Hitze, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht die Diacetylverbindung, welche mit Kalilauge zurückverseift werden kann, mit Benzoylchlorid in der Hitze entsteht endlich die Benzoylverbindung, welche Fromm und Nerz[7]) bereits durch Benzoylieren von XXVI erhalten haben. Der von Fromm und Nerz seinerzeit angegebene Schmelzpunkt von 198° ist übrigens falsch, der Stoff schmilzt wirklich bei 243°.

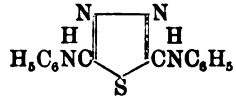
XXIV



XXV



XXVI



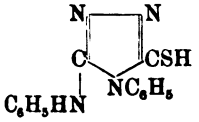
Durch Benzoylieren des Diphenylhydrazodithiodicarbonamids nach Schotten-Baumann erhält man ausnahmslos Abkömmlinge des Triazols (XXVII), welches Fromm und Nerz[7]) bereits dargestellt und dessen Konstitution sie bewiesen haben. Durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann haben Fromm

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.
[3]) A. **433**, 2 (1923). [4]) B. **26**, 2880 (1893).
[5]) B. **40**, 2440 (1907). [6]) A. **433**, 2 (1923).
[7]) A. **433**, 2 (1923).

Digitized by Google

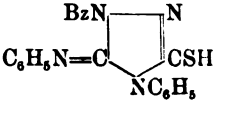
und Nerz daraus ein Monobenzoat erhalten, welchem zufolge seiner Alkaliunlöslichkeit die Formel XXVIII zukommen muß.

XXVII



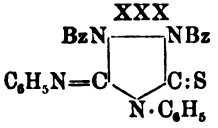
XXVIII

XXIX

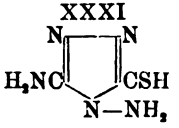


Im Gegensatz zu diesem Monobenzoat ist das Monobenzoat, welches durch direkte Benzoylierung von Diphenylhydrazodithiodicarbonamid nach Schotten-Baumann entsteht alkali*löslich*. Es entspricht daher der Formel XXIX und läßt sich mit Benzylchlorid und Natronlauge in sein Benzylderivat überführen, ohne dabei seine Benzoylgruppe zu verlieren.

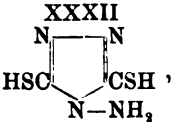
XXX



XXXI



XXXII



Das Monobenzoat XXIX ist also mit dem Monobenzoylprodukt XXVIII nicht identisch, sondern isomer. Krystallisiert man das Monobenzoat XXIX aus Eisessig um, so verliert es eine Benzoylgruppe und geht in die Acetylverbindung über, welche sich mit Benzylchlorid und Natronlauge in das Benzylderivat überführen läßt. Bei der Behandlung des Diphenylhydrazodithiocarbonamids mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht neben dem Monobenzoat XXIX auch das Dibenzoat XXX.

Der Stoff XXX ist weder aus XXIX, noch aus XXVIII durch irgendeine Benzoylierungsmethode herzustellen. Immerhin ist seine Konstitution dadurch bewiesen, daß er sich verseifen läßt und bei der Verseifung in Gegenwart von Benzylchlorid das Benzylderivat von XXIX liefert. Das Thiotriazol XXVII nimmt stets nur *eine* Benzoylgruppe auf und ist dann nicht mehr fähig, eine zweite zu binden. Wenn trotzdem das Dibenzoat XXX bei der Benzoylierung des Diphenyl-hydrazodithiodicarbonamids entstanden ist, so muß man wohl annehmen, daß das Diphenylhydrazodithiodicarbonamid bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann zuerst eine oder zwei Benzoylgruppen aufnimmt und dann erst Schwefelwasserstoff abspaltet, daß also sowohl beim Monobenzoat, wie beim Dibenzoat die

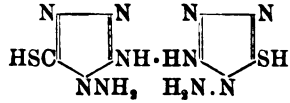
Digitized by Google

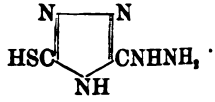
Benzoylgruppen in das Diphenylhydrazodithiodicarbonamid eingetreten sind, bevor die Triazolringbildung vor sich gegangen ist.

Synthesen von Triazolen aus Hydrazodicarbonthiamid und Hydrazinhydrat.

Mit *L. Wetternik.*

Fromm und Layer[1]) haben Hydrazinhydrat und Hydrazodicarbonthiamid aufeinander einwirken lassen und erhielten unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak einen Stoff, dem sie die Formel XXXI gaben. Bei wiederholter Darstellung zeigte sich, daß der Stoff durch Umkrystallisieren auf den konstanten aber niedrigeren Schmelzpunkt von 198° gebracht werden konnte. Fast gleichzeitig mit den Genannten haben Arndt und Bielich[2]) dieselbe Reaktion ausgeführt und erhielten dabei 3 Stoffe, denen sie die Formeln XXXII, XXXIII und XXXI erteilen. Es konnte festgestellt werden, daß in allen Fällen, unter den verschiedensten Bedingungen alle 3 Stoffe entstehen.

XXXIII 

XXXIV 

Es ließ sich ferner zeigen, daß der Stoff, den Fromm und Layer erhalten haben, mit einem, der 3 von Arndt und Bielich dargestellten Körpern, nämlich mit dem, welcher aus den hydrazinhaltigen Lösungen mit starker Salzsäure niedergeschlagen wird und die oben erwähnten Schmelzpunktseigenschaften besitzt, identisch ist. Dieser Verbindung geben Arndt und Bielich eine bimolekulare Formel (XXXIII). Zu ihrer Aufstellung sahen sich Arndt und Bielich durch eine Molekulargewichtsbestimmung veranlaßt, die sie vom Benzyl-benzalprodukt dieses Stoffes nach der Rastschen Methode durchführten. Es konnte nun festgestellt werden, daß letztere Methode im vorliegendem Falle unbrauchbar ist, da der Stoff den Schmelz- und Zersetzungsp. 136° besitzt, während Campher bei 180° schmilzt. Tatsächlich ließ sich zeigen, daß nach Rast Molekulargewichte von 200—600 gefunden werden konnten, während das berechnete bei 309 (XXXI) oder 616 (XXXIII) liegen müßte. Daher

[1]) A. **433**, 1 (1923). [2]) B. **56**, 809 (1923).

Digitized by Google

wurde das Molekulargewicht nach der Methode von Baumann und Fromm[1]) in Naphthalin bestimmt und diese Bestimmungen ließen keinen Zweifel, daß das Produkt monomolekular und somit die Hydrazoformel für den Stoff vom Schmelzp. 198° nicht aufrecht zu erhalten ist. So sind also zwei Stoffe der gleichen Zusammensetzung und der gleichen Molekulargröße vorhanden ($C_2H_5N_5S$), einer vom Schmelzp. 198° und der andere vom Schmelzp. 248°. Welche Struktur konnte nun diesen Stoffen zukommen? Da eine Tetrazinformel (vgl. Fromm und Jokl[2]) wohl nicht mehr in Betracht gezogen zu werden braucht, da ferner beide Stoffe mit Benzylchlorid und Natronlauge ein Thiobenzylderivat liefern, was eine Thiodiazolformel, bei welcher der Schwefel sich im Thiodiazolring befindet, ausschließt, kommt außer der Formel XXXI nur noch die Formel XXXIV in Betracht. Die Benzylderivate der Stoffe von Schmelzp. 198 und 248° entsprechen den beiden Formeln, ebenso die Monobenzalderivate und die Benzal-benzylderivate.

Von diesen beiden Benzyl-benzalabkömmlingen liefert nur einer und zwar der, welcher sich von der bei 198° schmelzenden Verbindung ableitet, bei energischer Behandlung mit Benzaldehyd ein *Benzyldibenzalderivat*, welches sich nur von XXXI ableiten kann. Demnach kommt dem Stoff vom Schmelzpunkt 198° diese, ihm schon von Fromm u. Layer zugeteilte Formel eines *3-Thio-4,5-diamino-1,2,4-triazols* zu.

Daß dem Stoffe vom Schmelzp. 248° die übrigbleibende Formel XXXIV zukommt, kann dadurch erwiesen werden, daß der Stoff einem Arylhydrazin darin gleicht, daß er mit Fehlingscher Lösung Stickstoff entwickelt und mit Phenylsenföl ein Thiosemicarbazid liefert.

Einwirkung von Säurechloriden auf Hydrazodithiodicarbonamid und Thiosemicarbazid.

Von *Mirjam Feniger.*

3,5-Dibenzoyl-diamino-[4-thio-1,2-diazol] (XXV).

Dargestellt nach Fromm und Layer.[3]) Derselbe Stoff entsteht beim Behandeln von Hydrazodithiodicarbonamid in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid.

[1]) Meyer, Analyse und Konstitut. 1916, 342f.
[2]) M. 44, 283 (1923). [3]) A. 433, 9 (1923).

Digitized by Google

0,0752 g Subst.: 0,1631 g CO_2, 0,0273 g H_2O. — 0,0839 g Subst.: 0,0629 g $BaSO_4$. — 0,0913 g Subst.: 13,8 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_4S$	Ber. C 59,25	H 3,74	S 9,87	N 17,28
	Gef. „ 59,15	„ 4,06	„ 10.29	„ 17,20

Der gleiche Stoff wurde beim Erhitzen von Hydrazothiodicarbonamid mit überschüssigem Benzoylchlorid erhalten (N-Bestimmung).

3,5-Diacetyldiamino-[4-thio-1,2-diazol].

Aus Hydrazodithiodicarbonamid in Natriumacetatlösung mit Essigsäureanhydrid. Schmelzpunkt, wie von Fromm u. Layer[1]) angegeben, über 280°.

0,0751 g Subst.: 18,5 ccm N (21° 743 mm). — 0,0844 g Subst.: 0,0993 g $BaSO_4$.

$C_6H_6O_2N_4S$ Ber. N 28,00 S 16,00 Gef. N 27,96 S 16,16.

3,5-Diamino-[4-thio-1,2-diazol]-chlorhydrat.

Hydrazodithiodicarbonamid wird mit 2 Äquivalenten freien Hydroxylamins bis zum Aufhören der stürmischen Schwefelwasserstoff- und Ammoniakentwicklung unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird mit starker Salzsäure versetzt und vom ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration befreit. Farblose Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 243° in Übereinstimmung mit der Literatur.[2])

0,0826 g Subst.: 26,4 ccm N (21°, 749 mm). — 0,1822 g Subst.: 0,2853 g $BaSO_4$. — 0,1265 g Subst.: 8,3 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_2H_5N_4SCl$	Ber. N 36,8	S 21,06	Cl 23,02
	Gef. „ 36,6	„ 21,5	„ 23,00.

Für die *Monobenzalverbindung* wurde der Schmelzpunkt bei 225° gefunden. F. und L. geben ihn zu 218° an.

3,5-Diamino-[4 thio-1,2-diazol]-rhodanat.

Man kocht das obenerwähnte Chlorhydrat in wäßriger Lösung mit Kaliumrhodanat 1 Stunde unter Rückfluß. Der gebildete Stoff ist ein Rhodanat und kein Sulfoharnstoff, denn er liefert mit Silbernitrat Rhodansilber. Aus Wasser lange gelbliche Krystalle. Schmelzp. 208°.

0,1925 g Subst.: 10,98 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_3H_6N_6S_2$ Ber. HCNS 33,71 Gef. 33,66.

[1]) A. a. O.

[2]) Freund und Imgart, B. 28, 948 (1895).

Digitized by Google

3-Phenyl-4-benzoyl-5-thio-[1,2,4-triazol] (XIX).

1. Thiosemicarbazid wird nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die gebildete gelbe Substanz, wahrscheinlich ein unbeständiges Polybenzoat, zerfällt nach mehrstündigem Stehen in Alkohol in ein weißes Pulver. Aus Natronlauge durch Salzsäure. Schmelzp. 235°.

0,0631 g Subst.: 0,1483 g CO_2, 0,0228 g H_2O. — 0,0595 g Subst.: 7,9 ccm N (23°, 752 mm). — 0,0590 g Subst.: 0,0501 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{11}ON_3S$ Ber. C 46,05 H 3,91 N 14,95 S 11,4
Gef. „ 46,1 „ 4,04 „ 15,15 „ 11,65.

2. Durch Erwärmen von Thiosemicarbazid mit einem Überschuß von Benzoylchlorid. Weiße feine Nadeln aus Alkohol Schmelzp. 235°.

0,0913 g Subst.: 11,9 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{15}H_{11}ON_3S$ Ber. N 14,95 Gef. N 14,9.

Benzylderivat. Man löst Phenylbenzoylthiotriazol in 2 Äquivalenten heißer Natronlauge und versetzt mit einer alkoholischen Lösung von 1 Äquivalent Benzylchlorid. Beim Kochen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß scheiden sich weiße Nadeln aus. Aus Alkohol. Schmelzp. 174°.

0,0853 g Subst.: 0.2228 g CO_2, 0,0368 g H_2O. — 0,0968 g Subst.: 10,1 ccm N (740 mm, 24°).

$C_{22}H_{17}ON_3S$ Ber. C 71,2 H 4,58 N 11,32
Gef. „ 71,4 „ 4,83 „ 11,69.

3-Phenyl-5-thio-[1,2,4-triazol] (XIX, nicht benzoyliert).

Durch Oxydation des Benzalthiosemicarbazons in wäßriger Suspension mit Eisenchlorid erhält man das Chlorhydrat der Base. Aus diesem bekommt man durch Ammoniak das Phenylthiotriazol mit allen den von Young und Eyre[1]) für das Phenylaminothiodiazolin XX beschriebenen Eigenschaften.

Das Phenylthiotriazol wird nach Schotten-Baumann benzoyliert. Es entsteht das oben beschriebene Phenylbenzoylthiotriazol XIX vom Schmelzp. 235°,

0,0825 g Subst.: 10,7 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{15}H_{11}ON_3S$ Ber. N 14,9 Gef. 14,88.

3-Phenyl-5-thiobenzyl-1,2,4-triazol.

Aus Phenylthiotriazol mit 1 Äquivalent Benzylchlorid in alkoholischer Natronlauge. Aus Alkohol, Schmelzp. 160° unscharf.

---

[1]) Chem. soc. J. 79, 54—60 (1901).

Digitized by Google

0,0740 g Subst.: 9,8 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{15}H_{12}N_2S$ Ber. N 15,73 Gef. N 15,8.

3-Methyl-5-amino-[4-thio-1,2-diazol[1]) XII.

Man erwärmt Thiosemicarbazid mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Aus dem gebildeten Chlorhydrat gewinnt man das Methylamidothiodiazol durch Behandeln mit Ammoniak.

Benzoylverbindung. Durch Benzoylieren des oben beschriebenen Stoffes nach Schotten-Baumann. Aus Alkohol. Schmelzp. 250°.

0,0597 g Subst.: 0,1193 g CO_2, 0,0243 g H_2O. — 0,0709 g Subst.: 11,4 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{10}H_9ON_3S$ Ber. C 54,8 H 4,11 N 19,17
Gef. „ 54,5 „ 4,56 „ 19,01.

3-Methyl-5-amido-[4-thio-1,2-diazolyl]-phenyl-sulfoharnstoff.

Methylamidothiodiazol wird in alkoholischer Suspension mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl unter Rückfluß gekocht. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 230—255°.

0,0521 g Subst.: 0,0917 g CO_2, 0,0201 g H_2O. — 0,0983 g Subst.: 18,7 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{10}H_{10}N_4S_2$ Ber. C 48,00 H 4,00 N 22,40
Gef. „ 48,01 „ 4,31 „ 22,50.

Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Behandeln von Methylamidodiazolin in alkoholischer Suspension mit 1 Äquivalent Phenylsenföl. Das Reaktionsgemisch wird in kalter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid.

Von *P. Krauß.*

p-Tolylsulfoharnstoff und p-Tolylsenföl wurden nach den Angaben von Hugershoff und v. Walter und Greifenhagen[2]) dargestellt.

4-p-Tolylthiosemicarbazid.

Analog der Vorschrift von Pulvermacher[3]) aus einer ätherischen Lösung von p-Tolylsenföl und Hydrazinhydrat. Aus Alkohol Schmelzpunkt 142°.

0,0666 g Subst.: 0,1306 g CO_2, 0,0381 g H_2O. — 0,0550 g Subst.: 11,4 ccm N (21°, 743 mm). — 0,0640 g Subst.: 0,0860 g $BaSO_4$.

---

[1]) Freund und Meinecke, B. 29, 2516 (1896).
[2]) B. 32, 2245 (1899) und J. pr. 75, 205 (1907).
[3]) B. 26, 2812 (1893).

Digitized by Google

$C_8H_{11}N_3S$ Ber. C 53,04 H 6,07 N 23,20 S 17,68
Gef. „ 53,49 „ 6,40 „ 23,53 „ 18,45.

Benzal-4-p-tolyl-thiosemicarbazon. 2 g 4-p-Tolylthiosemicarbazid werden in alkoholischer Lösung mit 1,2 g Benzaldehyd kurze Zeit gekocht. Aus Alkohol Schmelzp. 171°.

0,1099 g Subst.: 14,5 ccm N (16°, 753 mm). — 0,0807 g Subst.: 0,0685 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{15}N_3S$ Ber. N 15,61 S 11,90 Gef. N 15,44 S 11,66.

Aceton-4-p-tolylthiosemicarbazon. Aus 4-p-Tolylthiosemicarbazid durch Versetzen mit Aceton in alkoholischer Lösung. Aus Alkohol Schmelzp. 142°.

0,0782 g Subst.: 12,6 ccm N (12°, 752 mm). — 0,0842 g Subst.: 0,0898 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{15}N_3S$ Ber. N 19,01 S 14,48 Gef. 19,10 S 14,65.

4-p-Tolylsemicarbazid-tetrabenzoat.

Die durch Benzoylieren von 4-p-Tolylthiosemicarbazid nach Schotten-Baumann erhaltene gelbe Masse liefert mit kaltem Alkohol eine gelbe Lösung, enthaltend 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid-tetrabenzoat und -dibenzoat und nebenbei weiße Krystalle von zwei anhydrisierten Dibenzoaten.

Die gelbe alkoholische Lösung wird mit Natronlauge 3 Stunden am Wasserbade erhitzt, wobei der Schwefel abgespalten wird. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle des schwefelfreien Tetrabenzoates aus. Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 157—158°.

0,0596 g Subst.: 0,1631 g CO_2, 0,0281 g H_2O. — 0,0909, 0,0762 g Subst.: 5,7, 5,0 (21°, 753 mm), (19°, 756 mm) ccm N.

$C_{30}H_{27}N_3O_5$ Ber. C 74,35 H 4,65 N 7,23
Gef. „ 74,66 „ 5,27 „ 7,21, 7,63.

4-p-Tolylsemicarbazid-dibenzoat.

Durch Versetzen des alkalischen Filtrates von Tetrabenzoat mit Salzsäure. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther von der Benzoesäure befreit. Verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 239°.

0,0723, 0,0518 g Subst.: 0,1861, 0,1337 g CO_2, 0,0327, 0,0238 g H_2O. — 0,0828 g Subst.: 8,3 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{22}H_{19}N_3O_3$ Ber. C 70,77 H 5,09 N 11,26
Gef. „ 70,22, 70,41 „ 5,06, 5,14 „ 11,44.

2-Benzoyl-3-oxy 4-tolyl-5-phenyl-(1,2,4-triazol) (XXI).

Das flüssige klare Reaktionsprodukt aus 4-p-Tolylsemicarbazid-dibenzoat mit Phosphoroxychlorid wird in Wasser geschüttet, wobei sich der Körper krystallinisch abscheidet. Aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 139°.

Digitized by Google

0,0713, 0,0741 g Subst.: 0,1937, 0,2007 g CO_2, 0,0305, 0,0292 g H_2O. — 0,1006 g Subst.: 11,0 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{22}H_{17}N_3O_2$	Ber. C 74,36	H 4,78	N 11,83
	Gef. „ 74,11, 73,89	„ 4,79, 4,41	„ 12,35.

3-Tolylimino-5-phenyl-(4-thio-1,2-diazolin).

a) 1 g 4-Paratolylthiosemicarbazid wird mit 2,3 g Benzoylchlorid übergossen und höchstens 1—2 Minuten erhitzt. Die erhaltene zähe Flüssigkeit liefert mit Alkohol behandelt, weiße Krystalle. Aus Alkohol. Schmelzp. 201°.

b) 1 g 3-Tolylimino-5-phenyl-4-thio-1,2-diazolin-2-benzoat XXIII wird mit einer alkoholischen Lösung von 0,15 g Ätzkali $^1/_2$ Stunde am Wasserbade erhitzt. Aus Alkohol. Schmelzp. 201°.

0,0751, 0,0559 g Subst.: 0,1838, 0,1369 g CO_2, 0,0343, 0,0239 g H_2O. — 0,0648, 0,0815 g Subst.: 0,0574, 0,0712 g $BaSO_4$. — 0,0938, 0,0911 g 12,9, 13,1 (20°, 755 mm), (24°, 748 mm).

	$C_{15}H_{13}N_3S$			
Ber.	C 67,41	H 4,87	S 11,98	N 15,73
Gef.	„ 66,77, 66,81	„ 5,11, 4,78	„ 12,17, 12,00	„ 15,92, 16,26.

3-Tolylimino-5-phenyl-(4-thio-1,2-diazolin)-2-benzoat (XXIII).

a) Aus 3-Tolylimino-5-phenyl-(4-thio-1,2-diazolin) mit Benzoylchlorid. Aus Alkohol. Schmelzp. 214°.

b) 4-Paratolylthiosemicarbazid wird mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid 1 Stunde lang erhitzt. Schmelzp. 214°.

c) Die von der gelben alkoholischen Lösung des Tetrabenzoates getrennte Substanz wird vorsichtig fraktioniert krystallisiert und so das Tolyliminophenylthiodiazolinbenzoat XXIII vom Isomeren XXII Schmelzp. 175—180° getrennt.

0,0731 g Subst.: 0,1911 g CO_2, 0,0319 g H_2O. — 0,0752, 0,0782 g Subst.: 0,0461, 0,0472 g $BaSO_4$. — 0,0974, 0,1012 g Subst.: 9,8, 10,00 (19°, 747 mm), (18°, 753 mm).

$C_{22}H_{17}N_3OS$	Ber. C 71,16	H 4,58	N 11,32	S 8,63
	Gef. „ 71,32	„ 4,88	„ 11,56, 11,48	„ 8,42, 8,29.

3-Thio-4-tolyl-5-phenyl-(1,2,4-triazol)-2-benzoat (XXII).

Entsteht neben der eben (vgl. c) beschriebenen Verbindung durch vorsichtige fraktionierte Krystallisation. Aus Alkohol. Schmelzp. 175—180°.

0,0657 g Subst.: 0,1709 g CO_2, 0,0280 g H_2O. — 0,0740 g Subst.: 0,0479 g $BaSO_4$. — 0,1000 g Subst.: 9,8 ccm N (23° 754 mm).

Digitized by Google

$C_{22}H_{17}ON_3S$	Ber. C 71,16	H 4,58	N 11,32	S 8,63
	Gef. „ 70,96	„ 4,77	„ 11,21	„ 8,89.

3-Thio-4-tolyl-5-phenyl-1,2,4-triazol (XXIV).

Das Gemenge der isomeren anhydrierten Dibenzoate XXIII und XXII wird mit alkoholischer Natronlauge 1 Stunde am Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten krystallisiert aus der noch alkalischen Lösung oder bei zu großer Verdünnung nach Zusatz von Wasser das Verseifungsprodukt (XXIV). Schmelzpunkt 201°. Die Mutterlauge wird mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem Ätherextrakt Krystalle, aus Alkohol Schmelzp. 224—225°.

0,0601 g Subst.: 0,1481 g CO_2, 0,0281 g H_2O. — 0,0595, 0,0823 g Subst.: 8, 11,2 ccm N (19°, 752 mm), (14°, 742 mm).

$C_{15}H_{13}N_3S$	Ber. C 67,41	H 4,87	N 15,73	
	Gef. „ 67,23	„ 5,23	„ 15,55, 15,80.	

Benzylverbindung. Aus der eben beschriebenen Substanz in alkoholischer Natronlauge mit der berechneten Menge Benzylchlorid. Aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 166°.

0,0650 g Subst.: 0,1757 g CO_2, 0,0313 g H_2O. — 0,0623 g Subst.: 6,4 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{22}H_{19}N_3S$	Ber. C 73,95	H 5,32	N 11,76
	Gef. „ 73,74	„ 5,39	„ 11,96.

Di-p-tolyl-hydrazo-dithio-dicarbonamid.

1 g 4-Paratolylthiosemicarbazid wird nach dem Verfahren von Pulvermacher[1]) in alkoholischer Lösung mit 0,8 g Paratolylsenföl am Wasserbade 1 Stunde gekocht. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzp. 205°.

0,0565 g Subst.: 0,1198 g CO_2, 0,0283 g H_2O. — 0,0685 g Subst.: 0,0983 g $BaSO_4$. — 0,1216 g Subst.: 17,6 ccm N (12°, 743 mm).

$C_{16}H_{18}N_4S_2$	Ber. C 58,14	H 5,49	N 16,96	S 19,39
	Gef. „ 57,85	„ 5,60	„ 16,95	„ 19,71.

3-Thio-4-toluido-5-toluidino-[1,2,4-triazol].

Nach dem Verfahren von Fromm und Nerz[2]) durch Erhitzen des Paratolylhydrazodithiocarbonamids mit Natronlauge, wobei Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Aus der alkalischen Lösung krystallisiert das Natriumsalz des Triazols aus, das im kalten Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt wird. Aus wenig Alkohol. Schmelzp. 198°.

[1]) B. 26, 2812 (1893); 27, 615 (1894). [2]) a. a. O.

Digitized by Google

0,0775 g Subst.: 0,1846 g CO_2, 0,0389 g H_2O. — 0,0994 g Subst.: 16 ccm N (14°, 751 mm).

$C_{16}H_{16}N_4S$	Ber. C 64,86	H 5,40	N 18,92
	Gef. „ 64,98	„ 5,62	„ 18,92.

Benzylderivat. Aus der eben beschriebenen Substanz in alkoholischer Natronlauge mit Benzylchlorid. Aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 127°.

0,1227 g Subst.: 15,2 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{23}H_{22}N_4S$ Ber. N 14,51 Gef. N 14,41.

3,5-Ditoluidino-[4-thio-1,2-diazol].

2 g Di-p-tolylhydrazodithiodicarbonamid werden in heißem Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung bis zur Gelbfärbung und klaren Lösung versetzt (vgl. Fromm u. Nerz). Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und mit Natronlauge versetzt, wobei das Diazol langsam ausfällt. Aus Alkohol silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 251°.

0,0663 g Subst.: 0,1567 g CO_2, 0,0331 g H_2O. — 0,1034 g Subst.: 17 ccm N (11°, 730 mm).

$C_{16}H_{16}N_4S$	Ber. C 64,86	H 5,40	N 18,32
	Gef. „ 64,48	„ 5,58	„ 18,98.

Dibenzoat. Aus der eben erwähnten Verbindung mit Benzoylchlorid in der Hitze. Aus Alkohol verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 217°.

0,1562 g Subst.: 15,2 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{30}H_{24}O_2N_4S$ Ber. N 11,11 Gef. N 11,29.

Einwirkung von Säurechloriden auf Diphenylhydrazodithiodicarbonamid;

von *M. Schwanenfeld.*

3,5-Dianilido-[4-thio-1,2-diazol] XXVI.

Aus Diphenylhydrazodithiodicarbonamid mit einem großen Überschuß von Acetylchlorid. Aus Alkohol. Weiße schuppenartige Krystalle vom Schmelzp. 243°. Mischschmelzpunkt mit den von Fromm und Nerz[1]) auf anderem Wege dargestellten Dianilidothiodiazol.

0,1356 g Subst.: 24,9 ccm N (16°, 743 mm). — 0,0876 g Subst.: 0,0752 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}N_4S$ Ber. N 20,9 S 12,00 Gef. N 21,2 S 11,80.

Diacetat. 1. Diphenylhydrazodithiodicarbonamid wird mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid bis zur ganz klaren Lösung gekocht. Aus Alkohol. Weiße Krystalle vom Schmelzp. 227°.

[1]) A. 433, 14 (1923).

Digitized by Google

0,0799 g Subst.: 0,1787 g CO_2, 0,0335 g H_2O. — 0,1421, 0,0990, 0,1081 g Subst.: 20, 13,2, 15,00 (19°, 740 mm, 14°, 747 mm, 16°, 741 mm) ccm N. — 0,1030, 0,0764 g Subst.: 0,0700, 0,0509 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{16}O_2N_4S$	Ber. C 61,36	H 4,54	N 15,9	S 9,09
	Gef. „ 61,02	„ 4,69	„ 15,98	„ 9,33
			„ 15,59	„ 9,15
			„ 15,90	—

2. Derselbe Stoff entsteht aus XXVI mit Essigsäureanhydrid. Mit alkoholischer Kalilauge Verseifung zu XXVI (Analyse).

Dibenzoat. 1. Durch Kochen von Diphenylhydrazothiodicarbonamid mit der 5 fachen Menge Benzoylchlorid unter Rückfluß. Aus viel Alkohol weiße Nadeln. Schmelzp. 243°. Wird beim kurzen Kochen mit Kalilauge nicht verseift, beim längeren Kochen ganz zerstört.

0,0650, 0,0695 g Subst.: 0,1678, 0,1785 g CO_2, 0,0290, 0,0285 g H_2O. — 0,0431, 0,1356 g Subst.: 4,32, 14,4 (21°, 755 mm, 21°, 748 mm) ccm N. — 0,0885, 0,0420, 0,0778 g Subst.: 0,0425, 0,0192, 0,0368 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}O_2N_4S$

Ber. C 70,5	H 4,20	N 11,72	S 6,69
Gef. „ 70,49, 70,00	„ 4,90, 4,58	„ 11,59, 12,10	„ 6,59, 6,25 6,48.

2. Den gleichen Stoff erhält man nach den Angaben von Fromm und Nerz[1]) durch Benzoylieren des Dianilidothiodiazols in der Kälte nach Schotten-Baumann. Fromm und Nerz haben für diesen Stoff einen Schmelzp. von 198° angegeben. Die Kontrolle des noch von der früheren Arbeit vorhandenen Präparates, sowie die Wiederdarstellung auf demselben Wege, zeigten jedoch, daß die Angabe irrig war und daß auch die auf diesem Wege bereitete Substanz den Schmelzp. von 243° hat.

4-Phenyl-3-anilido-5-thiobenzyl-[1,2,4-triazol].

1. Von Fromm und Nerz durch Behandeln des Diphenylthiotriazols XXVII mit Benzylchlorid und Kalilauge hergestellt. Aus dem Stoff XXVII haben die Verfasser durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann das entsprechende Monobenzoat vom Schmelzp. 187° erhalten. Kocht man letzteres Benzoat mit 2 Äquivalenten Kalilauge und einem Äquivalent Benzylchlorid, so entsteht, unter Abspaltung einer Benzoylgruppe, das oben genannte Benzylderivat vom Schmelzp. 154°.

0,1122, 0,1503 g Subst.: 15,4, 20,7 (22°, 759 mm, 22°, 742 mm) ccm N. — 0,0980, 0,0875 g Subst.: 0,0610, 0,0586 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{18}N_4S$

Ber. N 15,62 S 8,91 Gef. N 15,60, 15,56 S 8,54, 9,19.

4-Phenyl-3-anilido-5-thio-[1,2,4 triazol]-2-benzoat. XXIX.

Das Diphenylhydrazodithiodicarbonamid wird nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das Reaktionsprodukt wird mit viel Alkohol $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Produkt

Digitized by Google

löst sich nicht in Alkohol. Aus Eisessig weiße Krystalle vom Schmelzp. 279°. — Dagegen geht die weiter unten zu beschreibende Substanz XXX in den Alkohol.

0,0411 g Subst.: 0,1015 g CO_2, 0,0165 g H_2O. — 0,0701 g Subst.: 9,43 mm N (18°, 747 mm). — 0,0507 g Subst.: 0,0314 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{16}ON_4S$	Ber. C 67,70	H 4,30	N 15,10	S 8,60
	Gef. „ 67,37	„ 4,49	„ 15,51	„ 8,53.

Benzylverbindung. 1. Aus XXIX in alkoholischer Kalilauge mit der berechneten Menge Benzylchlorid. Aus Alkohol körnige Krystalle vom Schmelzp. 162°. Durch alkoholische Kalilauge nicht verseifbar.

0,1448, 0,1670 g Subst.: 15,2, 17,2 (16°, 735 mm, 20°, 747 mm) ccm N. — 0,0800, 0,0800 g Subst.: 0,0420, 0,0429 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{22}ON_4S$ Ber. N 12,1 S 6,9 Gef. N 12,3, 11,8 S 7,21, 7,36.

2. Der gleiche Stoff entsteht auch beim Erhitzen des Phenylanilidothiotriazoldibenzoats XXX mit 2 Äquivalenten Kalilauge und 1 Äquivalent Benzylchlorid in alkoholischer Lösung, wobei nur eine der beiden Benzoylgruppen abgespalten wird.

0,1187 g Subst.: 12,5 ccm N (32°, 750 mm). — 0,0720 g Subst.: 0,0346 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{22}ON_4S$ Ber. N 12,1 S 6,9 Gef. N 12,1 S 6,6.

4-Phenyl-3-anilido-5-thio-[1,2,4-triazol]-acetat.

Aus dem Monobenzoat XXIX durch Kochen mit einem großen Überschuß von Eisessig bis zur klaren Lösung. Aus Alkohol. Schmelzp. 281°.

0,0841 g Subst.: 0,1901 g CO_2, 0,0342 g H_2O. — 0,0795 g Subst.: 12,7 ccm N (24°, 742 mm). — 0,0673 g Subst.: 0,0507 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}ON_4S$	Ber. C 61,90	H 4,50	N 18,10	S 10,30
	Gef. „ 61,64	„ 4,55	„ 17,90	„ 10,50.

Benzylverbindung. Das Acetat wird mit der berechneten Menge Kalilauge und Benzylchlorid in Gegenwart von Alkohol erhitzt. Aus Alkohol weiße grobkörnige Krystalle vom Schmelzp. 157°.

0,1540 g Subst.: 19,2 ccm N (17°, 743 mm). — 0,0940 g Subst.: 0,0560 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{20}ON_4S$ Ber. N 14,00 S 8,00 Gef. N 14,20 S 8,18.

4-Phenyl-3-anilido-5-thio-triazol-dibenzoat. XXX.

Diphenylhydrazodithiodicarbonamid wird nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das Reaktionsprodukt wird $^3/_4$ Stunde mit einem großen Überschuß von Alkohol am Rückfluß erhitzt, wobei das Dibenzoat in Lösung geht, während das Monobenzoat (XXIX) ungelöst bleibt. Aus Alkohol weiße pulverige

Digitized by Google

Krystalle vom Schmelzp. 179°. Das Dibenzoat ist weder durch Benzoylieren von XXVIII noch von XXIX, sei es nach Schotten-Baumann, oder in saurer Lösung zu erhalten.

0,0727 g Subst.: 0,1877 g CO_2, 0,0317 g H_2O. — 0,0854 g Subst.: 9,1 ccm N (23°, 744 mm). — 0,0580 g Subst.: 0,0270 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}O_2N_4S$	Ber. C 70,50	H 4,2	N 11,76	S 6,69
	Gef. „ 70,43	„ 4,79	„ 12,00	„ 6,39.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hydrazodicarbonthiamid;

von *L. Wetternik.*

3-Thio-4,5-diamino-[1,2,4-triazol]. XXXI.

Aus Hydrazodicarbonthiamid und Hydrazinhydrat nach den Angaben von Fromm und Layer[1]) in wäßriger, nach Arndt und Bielich[2]) in alkoholischer Lösung. Fromm und Layer säuern nach beendeter Reaktion mit verdünnter Salzsäure an und erhalten dabei nur das Triazol. L. Arndt und Bielich versetzen mit konzentrierter Salzsäure und fällen außer der Verbindung XXXI noch das 3,5-Dithio-4-amino-1,2,4-triazol (XXXII).

Aus der Mutterlauge dieser 2 Stoffe fällt durch Natriumacetat *3-Thio-[1,2,4-triazolyl]-5-hydrazin* (XXXIV). Es wurde festgestellt, daß alle 3 von Arndt und Bielich isolierte Stoffe in allen Fällen unter den verschiedensten Bedingungen entstehen; die Ausbeute kann durch die Wahl eines niedriger siedenden Lösungsmittels zugunsten XXXIV verschoben werden. Fromm und Layer geben für das Triazol (XXXI) den Schmelzp. 217° an, während Arndt und Bielich für den gleichen Stoff schwankenden Schmelzp. (207—225°) annehmen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren konnte bei den nach beiden Verfassern dargestellten Stoffen ein konstanter Schmelzpunkt von 198—199° erreicht werden.

S-Benzylderivat. Dargestellt sowohl nach der Vorschrift von Fromm und Layer, als auch nach der von Arndt und Bielich. Beide Stoffe sind identisch, bessere Ausbeuten nach Angaben von Fromm und Layer. Schmelzp. 212—214°, unscharf, Nitrat Schmelzp. 132°.

S-Benzyl-benzalverbindung. Aus der voranstehenden nach Arndt und Bielich mit Benzaldehyd. Aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 136 bis

[1]) A. **433**, 10 (1923). [2]) B. **56**, 812 (1923).

Digitized by Google

138°. Arndt und Bielich geben das Mol.-Gew. mit 538, 555 und 557 an. Bei der Kontrolle jedoch ergaben sich folgende Zahlen:

0,1126 g, 0,0813 g Subst. i. 10 g Naphtalin Depr. 0,26° u. 0,20°.

$C_{16}H_{15}N_5S$ Ber. 309 Gef. 303 u. 284.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats wurde übereinstimmend mit Arndt und Bielich bei 181° bestimmt.

Benzalverbindung. Sie wurde nach beiden Vorschriften dargestellt und zeigte den Schmelzp. 209—212°. Fromm und Layer geben für das 3-Thio-1,2,4-triazolyl-5-benzalhydrazon den Schmelzp. 270° an. Daraus ergibt sich, daß Fromm und Layer diese Benzalverbindung aus einem Gemenge dargestellt und nur den schwerer löslichen Gemengteil isoliert haben.

N-Benzoylderivat der S-Benzyl-benzalverbindung. Aus dieser durch Benzoylieren in Pyridinlösung. Weiße filzige Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 235°, unlöslich in Alkalien und Säuren.

0,0698 g Subst.: 0,1703 g CO_2, 0,0317 g H_2O. — 0,0662 g Subst.: 0,72 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{23}H_{19}ON_5S$ Ber. C 66,79 H 4,63 N 16,94
Gef. „ 66,56 „ 5,08 „ 17,01.

S-Benzyl-di-benzalverbindung. Durch Kochen des Benzyl- oder Benzylbenzal-Derivats mit Benzaldehyd. Nach dem Erkalten wird mit Äther gefällt. Lange gelbe watteähnliche Fäden aus Alkohol. Schmelzp. 170°.

0,0512 g Subst.: 0,1307 g CO_2, 0,0235 g H_2O. — 5,141 mg Subst.: 0,7938 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{23}H_{19}N_5S$ Ber. C 69,50 H 4,82 N 17,63
Gef. „ 69,64 „ 5,14 „ 17,63.

3-Thio-[1,2,4-triazolyl]-5-hydrazin. XXXIV.

Wird nach Arndt und Bielich aus dem salzsauren Filtrate von XXXI durch Natriumacetat als weißer Niederschlag erhalten. Aus viel heißem Wasser. Schmelzp. 248° (Arndt und Bielich geben 240—242° an). Nitrat Schmelzp. 153° übereinstimmend mit den Angaben von Arndt und Bielich.

3-Thio-[1,2,4-triazolyl]-5-benzalhydrazon.

Nach Arndt und Bielich dargestellt. Schmelzp. 270—272°, entsprechend den Angaben der Verfasser.

Bleisalz. Aus der alkoholischen Lösung des Hydrazons mit Bleiacetat. Bei längerem Stehen an der Luft färbt sich das Salz dunkelbraun.

0,1485 g Subst.: 0,0943 g $PbSO_4$.

$C_{11}H_{11}O_2N_5SPb$ Ber. Pb 43,85 Gef. Pb 43,38.

S-Benzylderivat. Aus dem Hydrazon in alkoholischer Lösung mit den berechneten Mengen Benzylchlorid und Natriumalkoholat. Feine weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 234°.

Digitized by Google

0,0735 g Subst.: 0,1669 g CO_2, 0,0636 g Subst.: 0,0306 g H_2O. — 1,585 mg Subst.: 0,3156 ccm N (25°, 745 mm). — 0,0340 g Subst.: 0,0252 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{15}N_5S$	Ber. C 62,10	H 4,88	N 22,65	S 14,69
	Gef. „ 61,95	„ 5,3	„ 22,35	„ 14,80.

Ein Versuch, durch Kochen dieses Benzalproduktes mit Benzaldehyd ein Dibenzalprodukt zu gewinnen, mißlang auch bei Verwendung von Chlorzink und anderen wasserentziehenden Mitteln. In allen Fällen wurde Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

[1,2,4-Triazolyl]-5-benzalhydrazon-3-disulfid.

Eine heiße alkoholische Lösung des Hydrazons wird mit einer 10-proc. alkoholischen Jodtinktur bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen. Krystalle. Aus Alkohol. Schmelzp. 252° (unscharf).

0,1048 g Subst.: 0,1915 g CO_2, 0,0394 g H_2O. — 2,164 mg Subst.: 0,6223 ccm N (25°, 744 mm). — 0,0895 g Subst.: 0,0964 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{16}N_{10}S_2$	Ber. C 49,51	H 3,7	N 32,10	S 14,69
	Gef. „ 49,85	„ 4,20	„ 32,24	„ 14,80.

3-Thio-[1,2,4-triazolyl]-4-phenyl-thiosemicarbazid.

1 g Thiotriazolylhydrazin wird in alkoholischer Suspension mit 1 g Phenylsenföl 2 Stunden im Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Aus Natronlauge durch Salzsäure, Schmelzp. 238°.

3,086 mg Subst.: 0,8702 ccm N (29°, 742 mm). — 0,1402 g Subst.: 0,2485 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}N_6S_2$	Ber. N 31,56	S 24,08	Gef. N 31,75	S 24,34.

Berichtigungen.

Bd. 446, S. 290, Z. 17 von oben: hinter *Formazyl-mercaptan* kommt [1]).
Ebenda Z. 22 von oben muß es heißen: $KHCO_3$.

(Geschlossen am 15. April 1926.)

Digitized by Google